ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY, PUIS DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **ROBERT LEGENDRE** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de Géographie et Navigation, par la mort de M. *Donatien Cot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

par M. **HENRI HUMBERT**, deux Mémoires dont il est l'auteur : 1° *Origines présumées et affinités de la flore de Madagascar*; 2° *Projet de carte de végétation de Madagascar au* 1/1 000 000e.

par M. **DAVID KEILIN**, une Notice sur *Maurice Caullery*, 1868-1958, extraite des *Biographical memoirs of fellows of the Royal Society.*

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Histoire générale des sciences*, publiée sous la direction de RENÉ TATON. Tome III. *La science contemporaine.* Volume I. *Le* XIXe *siècle*, par FLORIN ABELÈS, GEORGES ALLARD, PIERRE ASTRUC, LÉON AUGER, EDMOND BAUER, BOUBAKER BEN YAHIA, GEORGES CANGUILHEM, MAURICE CAULLERY, JEAN CHESNEAUX, I. BERNARD COHEN, PIERRE COSTABEL, GEORGES DARMOIS, MAURICE DAUMAS, MAURICE DURAND, RAYMOND FURON, PIERRE HUARD, JEAN ITARD, JEAN JACQUES, JEAN-FRANÇOIS LEROY, JACQUES LÉVY, CHARLES MORAZÉ, JEAN ORCEL, JEAN PIVETEAU, RENÉ TATON, Mlle ANDRÉE TÉTRY, Mme MARIE-ANTOINETTE TONNELAT, ADOLF P. YOUSCHKEVITCH, VASSILI P. ZOUBOV.

2° Institut pédagogique national. *Inventaire des collections historiques.* II. *Histoire de l'enseignement.*

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

1° Office de la recherche scientifique et technique outre-mer. Institut d'études centre-africaines. Laboratoire de botanique. *Inventaire des plantes vasculaires de la République du Congo déposées dans l'herbier de l'Institut d'études centre-africaines à Brazzaville*, par B. Descoings.

2° Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom). *Catalogue systématique des ouvrages*. Vol. I. *Sciences, technique*; Vol. II. *Général*.

3° Organisation des Nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO). *Enquête sur les ressources naturelles du continent africain*. Exposé préparé par l'UNESCO pour la Commission économique pour l'Afrique à la demande du Secrétaire exécutif. *La séismicité de l'Afrique* (Bref aperçu bibliographique), par G. P. Gorshkov.

DÉLÉGATIONS.

L'Académie est invitée à la **Réunion internationale sur les aspects modernes de la morphologie en biologie et en médecine**, qui aura lieu à Padoue, pour célébrer le bicentenaire de la publication de l'ouvrage de **Giovanni Battista Morgagni** : « *De Sedibus, et causis morborum per anatomen indagatis* ».

M. **Umberto d'Ancona**, Correspondant de l'Académie, sera prié de bien vouloir représenter celle-ci à cette Réunion.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une cheminée d'équilibre munie d'une insertion dite « montage Pitot inversé ».* Note de MM. **Léopold Escande** et **Jacques Dat**.

1. Dans une Note précédente (¹) nous avons montré l'intérêt d'une insertion des cheminées d'équilibre du type « montage Pitot inversé » et mis en évidence le fait que la pile centrale présente le grave inconvénient d'entraîner des vibrations très dangereuses dans certaines conditions d'écoulement. Nous avons poursuivi nos recherches en adoptant une pile dissymétrique appliquée contre la paroi de la galerie (*fig.* 1). Cette forme de pile donne un fonctionnement très correct pour toutes les conditions d'écoulement, mais la valeur du coefficient K de la formule donnée par l'un de nous (²) pour la section limite de stabilité :

$$F_{th} = \frac{W_0^2}{2g} \frac{Lf}{H_0\left[P_0 + (1+K)\dfrac{W^2}{2g}\right.} \tag{1}$$

se réduit à K = 0,13. Cette valeur quoique faible peut toutefois être appréciable pour certaines installations.

2. Nous avons déterminé expérimentalement la section limite de stabilité en utilisant un appareil réalisé par l'un de nous (³) et permettant d'effectuer des manœuvres de vannage à puissance constante (*fig.* 2). Cet appareil est dans son principe analogue à celui imaginé par M. Danel, mais au lieu de faire appel à la translation d'un panneau lié au levier d'une vanne au moyen de fils tendus, il met en jeu la rotation d'un panneau directement porté par le levier d'une vanne guillotine. Toutes les articulations étant montées sur roulements à billes et le panneau équilibré de façon que son centre de gravité soit au voisinage de l'axe de rotation, l'appareil est très sensible et très facile à manœuvrer. Le panneau est gradué en coordonnées polaires, avec pour pôle l'axe de rotation; on trace alors les courbes donnant la hauteur de chute en fonction du degré d'ouverture de la vanne (mesuré par l'angle de rotation du panneau) pour une valeur constante de la puissance, en coordonnées polaires. Le tube piézométrique donnant la charge sur la vanne est disposé verticalement au-dessus de l'axe de rotation. La courbe fournissant le débit en fonction de l'ouverture de la vanne, pour une hauteur de chute donnée, est linéaire dans les limites de l'expérience.

Nous avons, grâce à cet appareil, déterminé aisément la section limite de la cheminée correspondant à des oscillations entretenues.

La figure 1 montre qu'en mettant en communication la galerie d'amenée et la cheminée d'équilibre par la section S_1, l'insertion est du type Venturi; alors que si la communication se fait par la section S_2, l'insertion est du type Pitot inversé. Nous avons trouvé les sections limites suivantes :

— en montage Venturi : $F_V = 4{,}05\ \mathrm{dm}^2$;

— en montage Pitot inversé : $F_P = 3{,}89\ \mathrm{dm}^2$.

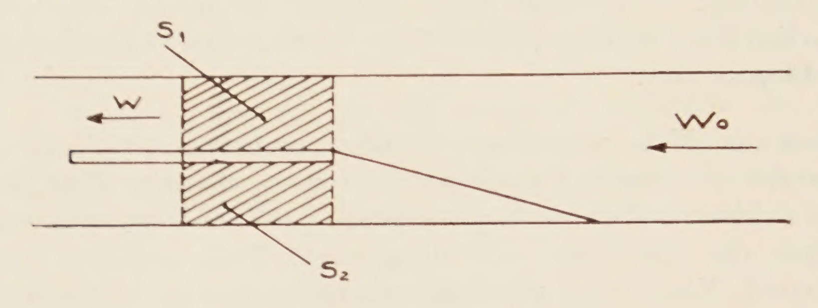


FIGURE 1

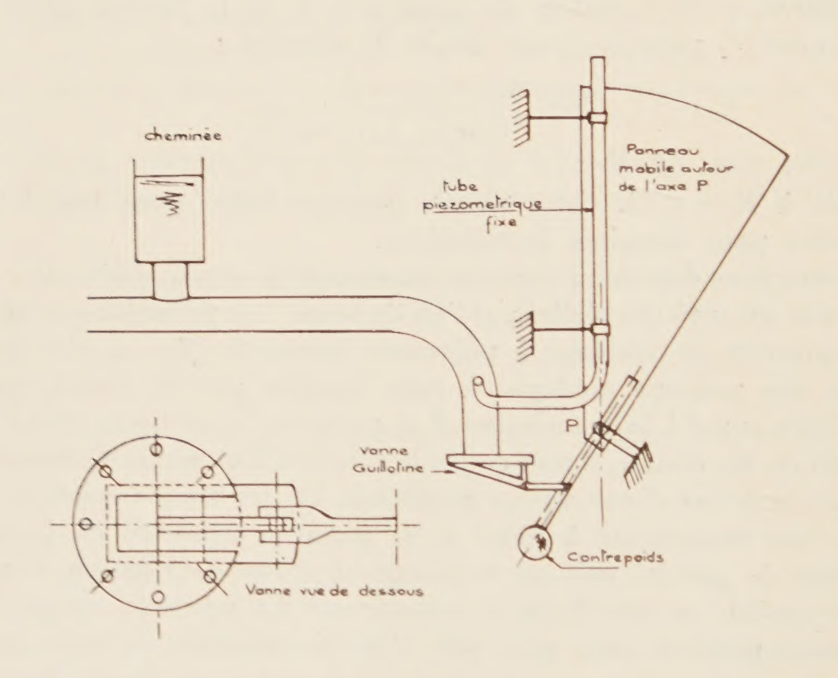


FIGURE 2

3. A. Par application de la formule théorique (1) dans laquelle nous faisons $K = 0$ pour le montage Venturi et $K = 0{,}13$ pour le montage Pitot inversé nous obtenons comme valeur limite de la section :

$$F_{th_V} = 2{,}89\ \mathrm{dm}^2, \qquad F_{th_P} = 2{,}58\ \mathrm{dm}^2.$$

L'écart avec les valeurs expérimentales est très grand (40 %).

B. En fait les mesures expérimentales tiennent compte de la perte de charge de la conduite forcée; celle-ci se réduit pratiquement à la perte de charge par élargissement brusque [de la forme k' $(W^2/2g)$] à l'aval de la pile et la formule théorique peut s'écrire

$$(2)\qquad F_{th} = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{\left(H_0 - 3k'\dfrac{W^2}{2g}\right)\left[P_0 + (1+K)\dfrac{W^2}{2g}\right]},$$

k' dépend des dimensions de la pile, dans notre cas $k' = 0{,}60$ les valeurs limites de la section sont alors :

$$F_{th_V} = 3{,}20\ \text{dm}^2, \qquad F_{th_P} = 2{,}85\ \text{dm}^2,$$

l'écart est encore grand (27 %).

C. M. Gardel ([4]) à la suite d'une étude systématique des insertions classiques, introduit un coefficient expérimental λ ($\lambda < 1$) permettant de tenir compte de la part réelle du terme $W^2/2g$ entrant en jeu dans la stabilité. La formule théorique s'écrit alors :

$$(3)\qquad F_{th} = \frac{W_0^2}{2g}\,\frac{Lf}{\left(H_0 - 3k'\dfrac{W^2}{2g}\right)\left[P_0 + \lambda(1+k)\dfrac{W^2}{2g}\right]}$$

d'après les abaques de M. Gardel nous avons pris $\lambda = 0{,}65$, les valeurs limites de la section sont alors :

$$F_{th_V} = 3{,}98\ \text{dm}^2, \qquad F_{th_P} = 3{,}82\ \text{dm}^2,$$

l'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est alors très faible (2 %).

En conclusion nous pouvons dire :

1° La formule (3) traduit bien les phénomènes physiques.

2° Dans le cas où P_0 et $W^2/2g$ sont du même ordre de grandeur et où $3k'(W^2/2g)$ est négligeable devant H_0 l'adoption d'une insertion « Pitot inversé » peut entraîner, par rapport à l'insertion Venturi classique, une meilleure stabilité de l'installation.

(1) L. Escande, J. Dat et H. Saby, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 919.

(2) L. Escande, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2336.

(3) J. Dat.

(4) Gardel, *Cheminées d'équilibre*, Édition rouge, Lausanne.

GÉOLOGIE. — *Le concept de cycle sédimentaire : Retouches et compléments.* Note (*) de MM. **Pierre Pruvost, Édouard Roch** et **Tadashi Sato.**

Quatre exemples sont évoqués de cas où la phase dite de *régression* d'un cycle sédimentaire s'accompagne, en réalité, d'une extension en surface de la nappe liquide où s'opère le dépôt. Une des notions classiques de la géologie perd ainsi, non point de sa valeur, mais de sa simplicité.

Les trois termes constitutifs du cycle sédimentaire sont : la transgression, le stationnement de la mer, enfin la régression. D'une façon classique, on se représente la régression comme la diminution progressive de la surface occupée par les eaux au moment du stationnement : on dit alors que la mer « se retire ». Il nous semble cependant que ce ne soit pas toujours le cas. Parfois, au contraire, la régression correspond à une extension de la nappe liquide, concomitante du reste d'un changement de faciès.

Depuis les travaux de MM. J. Ricour [1] et P. Maubeuge [2] sur le bassin parisien, on ne soutient plus qu'au Keuper (en y comprenant le Rhétien), la surface des eaux marines ait été réduite par évaporation, simplement à la suite de l'édification d'une barrière qui aurait contrarié les communications avec le large. L'essentiel, croyons-nous, est, qu'à la suite d'un relèvement du fond, d'un arrêt de son affaissement ou d'un mouvement de bascule, le golfe relativement pélagique que formait la mer au Muschelkalk s'est mué au Keuper en une lagune plus vaste, abritant une mince pellicule d'eau devenue vite sursalée par évaporation sous le climat sévère qui devait être celui du Trias supérieur. La fin du cycle sédimentaire a donc été marquée par un *étalement* des eaux, autrement dit par une transgression géographique, mais, dans le même temps, c'était bien une régression, si l'on considère le faciès. L'étalement résulte, à notre avis, de déformations subies par le plancher marin. Cette hypothèse est, du reste, également suggérée par les trois exemples suivants :

1. L'histoire paléogéographique de la Basse-Provence durant la seconde moitié du Crétacé révèle des faits assez voisins de ceux qu'on vient de citer [3]. A l'Albien, un golfe uniquement marin, probablement étroit, atteignait la ville de Cassis vers l'Est. La transgression s'est affirmée au Cénomanien : les eaux avaient alors gagné la région de Toulon, à l'Est, et celle de Brignoles, au Nord-Est, tandis que le rivage septentrional du golfe passait par Allauch et les Martigues. Alors sont apparus les faciès saumâtres. Au Turonien, les limites précédentes ont été débordées. Au Santonien, la mer a atteint son extension maximale : elle approchait des faubourgs de Toulon, de Brignoles et d'Aix. Cependant, au Campanien, Maestrichtien et Danien, la nappe d'eau, devenue petit à petit lacustre, a agrandi encore son domaine avant de disparaître. De fait, on trouve des calcaires à *Lychnus* jusqu'à Saint-Remy et Orgon.

On a maintes fois dit que les formations néocrétacées d'abord marines, puis saumâtres, enfin lacustres, se sont progressivement étendues sur l'*Isthme durancien* où elles ont scellé les gisements de bauxites. On montrerait facilement, par des détails qui n'ont pas leur place ici, que cette « transgression » a été provoquée par des déformations répétées; la plus remarquable est celle qui a précédé le Maestrichtien. On ajoutera que le diastrophisme a eu pour effet, non pas d'élever l'*Isthme durancien*, mais, au contraire, d'en abaisser le relief. On aurait même la preuve que les lacs se seraient tenus à peu près au niveau de la mer, si l'on confirme la présence des Clypéines dans les calcaires maestrichtiens-daniens. Quant aux lacs, leur existence révèlerait un climat tropical et pluvieux.

2. Les affleurements jurassiques dispersés tout au long du versant asiatique du Japon correspondent à plusieurs bassins individualisés. Nous retiendrons celui de Tetori, à 200 km au Nord-Ouest de Tokyo ([4]). La série débute par le *Groupe de Kuzuryu*, avec des conglomérats et des grès à végétaux; viennent ensuite d'autres grès dans lesquels s'introduisent progressivement des coquilles marines. Les schistes qui font suite sont franchement marins, avec Ammonites du Callovien et de l'Oxfordien. La répartition géographique de ces couches permet de reconstituer les contours d'une baie étroite et de médiocre superficie.

Mais, après des mouvements révélés par une discordance locale, est venu le *Groupe d'Itoshiro*, d'âge kiméridgien-tithonique. Ses dépôts ont couvert des domaines qui étaient demeurés jusqu'ici hors des atteintes de la mer. Ils sont de faciès détritique. Hormis quelques Trigonies et de rares Huîtres, leur faune est nettement saumâtre, ce qui prouve que les grès et les schistes d'Itoshiro ont été déposés au niveau de la mer. Ainsi, contrairement à la faible surface occupée par le *Groupe de Kuzuryu*, le bassin dans lequel le *Groupe d'Itoshiro* est représenté a eu une grande extension vers le Nord-Ouest dans les régions de Kuzuryu et de Shokawa; au Nord il atteignait le mont Hakuzan (40 km de Kuzuryu) où ses grès reposent directement sur les terrains primaires métamorphiques. Ils sont de faciès saumâtre et comportent même une forêt fossilisée en place. Des faits analogues aux précédents sont connus dans la région de Jinzu.

3. Si, remontant encore dans le temps, nous invoquons un troisième exemple, cette fois dans la série paléozoïque, nous le trouvons aussi frappant en Ardenne pour ce qui concerne le Dévonien inférieur. Le Gédinnien, à la latitude de Charleville ou de Vireux, y apparaît comme un cycle sédimentaire classique, avec son poudingue de transgression sur un socle plissé calédonien, ses schistes de Mondrepuits marins marquant le maximum de profondeur et le Gédinnien supérieur, dépôt de régression, avec le faciès lagunaire du Vieux Grès Rouge. Or, plus au Nord, sur le haut-fond du Condroz en voie d'affaissement, le Gédinnien supérieur seul avec son faciès Vieux Grès Rouge de régression est en repos direct, donc en transgression géographique, vers le Nord, sur les terrains siluriens. Nous assistons, par

conséquent, au même phénomène que celui qui a entraîné la transgression du Keuper lagunaire sur l'Ouest du bassin parisien.

Ainsi, la loi qu'énonçait E. Haug, il y a plus d'un demi-siècle ([5]) de la compensation de la régression dans les géosynclinaux (nous dirions plus volontiers aujourd'hui dans certains bassins) par une transgression sur les aires continentales, pour avoir perdu de son audience primitive à l'échelle planétaire, trouverait à l'échelle régionale plus réduite, des justifications insoupçonnées de son auteur.

En résumé, toute régression ne correspond pas forcément à un amoindrissement de la surface occupée antérieurement par les eaux marines. Parfois on constate, au contraire, un étalement et une diminution de profondeur de la nappe liquide. Nous croyons ces faits en relation avec des déformations du sol. De toute façon, la pellicule d'eau ainsi créée était vite vouée à la disparition par évaporation, déversement ou comblement du bassin.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) *Ann. Soc. géol. Nord*, 89, 1959, p. 18.

([2]) *Voir* notamment *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 1, 1960, p. 7 et *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 878.

([3]) S. Fabre-Taxy, *Congrès Sociétés Savantes*, Section Sciences. Colloque sur le Crétacé supérieur, 1959, p. 840-849.

([4]) T. Sato, *Études stratigraphiques des Ammonites du Jurassique du Japon*, *Thèses Sc.*, Paris, 7 juin 1960 (à l'impression aux *Mém. Soc. Géol. Fr.*).

([5]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 28, 1890, p. 617.

(*Laboratoire de Géologie, Sorbonne.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur la cohomologie galoisienne globale des modules finis.* Note (*) de M. GEORGES POITOU, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le théorème suivant, essentiellement connu pour les modules triviaux, est étendu au cas général en vue des applications à l'analyse diophantienne.

THÉORÈME. — *Si k est un corps de nombres algébriques, et* M *un module fini sur le groupe de Galois de la clôture algébrique de k, un élément du groupe* $H^1(k, M)$ *est certainement nul, si son image canonique relative à chaque corps complété de k est nulle.*

Pour les notations et la terminologie, *voir* (1).

Comme les composantes primaires de M sont des sous-modules stables par le groupe de Galois de la clôture algébrique de k, il suffit d'établir le théorème dans le cas où l'ordre de M est une puissance d'un nombre premier l, ce que nous supposerons désormais.

Soit K/k une extension galoisienne telle que M soit un K-module trivial, et k_0 le corps des points fixes dans K d'un sous-groupe de Sylow relatif au nombre premier l du groupe de Galois de K/k. Comme le degré $[k_0 : k]$ est premier avec l, pour établir le théorème pour le groupe $H^1(k, M)$, il suffit de l'établir pour le groupe $H^1(k_0, M)$, car la restriction du premier groupe au second, composée avec le transfert en sens inverse, donne la multiplication par le degré $[k_0 : k]$, laquelle est injective sur un module l-primaire tel que $H^1(k, M)$. Autrement dit, on peut supposer, et nous le ferons désormais, que M devienne trivial sur une l-extension K/k.

Dans ces conditions le sous-module M′ de M, formé des points fixes par le groupe de Galois de K/k, étant le lieu des points fixes d'un l-groupe dans un l-module, a un cardinal divisible par l, donc n'est pas réduit à o; en remplaçant M par M/M′ et en itérant, on voit que M possède une suite de composition dont les quotients sont des modules triviaux sur k.

Si l'on passe de k à K par une chaîne d'extensions k_j/k_{j-1} cycliques d'ordre l, chacun de ces modules triviaux sur k est un module trivial pour le groupe de Galois de k_j/k_{j-1}, de sorte que, si $\mathfrak{p}$ est un idéal premier de k_{j-1} inerte dans k_j, les applications canoniques, relatives au passage du corps k_j à son complété relatif à $\mathfrak{p}$, des groupes de cohomologie de ces modules sont bijectives; par un lemme simple sur le diagramme des applications canoniques relatives à une suite exacte élémentaire de modules, on en déduit que l'application canonique du groupe $H^1(k_j/k_{j-1}, M)$ dans

le groupe relatif aux corps complétés relatifs à $\mathfrak{p}$ est injective; il en est donc *a fortiori* de même de l'application de ce groupe dans le produit de tous les groupes locaux correspondants (car un $\mathfrak{p}$ inerte existe toujours).

Le raisonnement précédent n'exige pas en fait que les extensions cycliques k_j/k_{j-1} soient de degré l; il peut donc être poursuivi pour toute extension K'/k telle que K'/K soit résoluble, par exemple en remplaçant K par le corps K' obtenu par une adjonction de racines de l'unité.

On peut supposer K' tel que le K'-module trivial M soit somme directe de modules cycliques Z/mZ identifiables aux modules E_m de racines de l'unité d'ordre m contenus dans K'. Que le théorème initial soit vrai pour le groupe $H^1(K', E_m)$ résulte de l'identification de Kummer de ce groupe au quotient K'^*/K'^{*m}, et du fait bien connu que l'application de ce quotient dans le produit des groupes locaux correspondants est injective.

Le théorème étant établi pour le groupe $H^1(K', M)$, on utilise le résultat sur les groupes $H^1(k_j/k_{j-1}, M)$ pour « descendre » jusqu'au corps k. Il suffit de raisonner par récurrence sur j, au moyen d'un lemme simple sur le diagramme des suites exactes de Hochschild-Serre (considérées seulement pour la cohomologie d'ordre 1) : la ligne exacte

$$0 \to H^1(k_j/k_{j-1}, M) \to H^1(k_{j-1}, M) \to H^1(k_j, M)$$

est appliquée dans une ligne exacte analogue avec les produits des groupes locaux correspondants, et l'injectivité de la première et de la troisième colonne entraîne celle de la seconde.

Ceci termine la démonstration du théorème; celui-ci peut être utilisé pour prouver des relations plus profondes entre les cohomologies locales et globales du groupe A_m de la division par m d'une variété abélienne A.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) S. LANG et J. TATE, *Amer. J. Math.*, 80, 1958, p. 659-684.

(13, *place Philippe-Lebon, Lille, Nord.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés d'espaces d'interpolation.* Note (*) de MM. **Jacques-Louis Lions** et **Jack Peetre**, présentée par M. Paul Montel.

On introduit des espaces de moyenne ayant la propriété d'interpolation par rapport aux applications linéaires. On donne un certain nombre de propriétés de ces espaces.

1. Soient A_0 et A_1 deux espaces de Banach, contenus dans un espace vectoriel topologique $\mathcal{A}$, l'injection de A_i dans $\mathcal{A}$ étant continue, $i = 0, 1$. On munit l'espace $A_0 + A_1$ de la norme $\| a \|_{A_0+A_1} = \inf (\| a_0 \|_{A_0} + \| a_1 \|_{A_1})$, le inf. étant pris pour toutes les décompositions $a = a_0 + a_1$, $a_i \in A_i$. On désigne par $W(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = W$ l'espace des (classes de) fonctions $u(t) = u$ telles que

$$\exp(\xi_0 t) u \in L^{p_0}(-\infty, +\infty; A_0) = L^{p_0}(A_0), \qquad \exp(\xi_1 t) u \in L^{p_1}(A_1),$$

$1 \leq p_i \leq \infty$; muni de la norme

$$\| u \|_W = \max\left(\xi_0^{\frac{1}{p_0}} \| \exp(\xi_0 t) u \|_{L^{p_0}(A)}, \xi_1^{\frac{1}{p_1}} \| \exp(\xi_1 t) u \|_{L^{p_1}(A_1)} \right),$$

c'est un espace de Banach. Si $\xi_0 \xi_1 < 0$, $\int_{-\infty}^{+\infty} u(t)\, dt = \int u$ converge dans $A_0 + A_1$. *On désigne par* $S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = S$ l'espace décrit par $a = \int u$ lorsque u parcourt W; muni de la norme

$$\| a \|_S = \inf \| u \|_W, \qquad \int u = a,$$

c'est un espace de Banach, qu'on appelle *espace de moyennes* (¹). Pour fixer les idées, on supposera $\xi_0 > 0$, $\xi_1 < 0$.

Théorème. — *Les trois conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) $a \in S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$;

(ii) $a = f(-\infty)$, où $\exp(t\xi_0) f \in L^{p_0}(A_0)$, $\exp(t\xi_1) \frac{df}{dt} \in L^{p_1}(A_1)$;

(iii) $a = h_0(t) - h_1(t)$, où $\exp(t\xi_0) h_0 \in L^{p_0}(A_0)$, $\exp(t\xi_1) h_1 \in L^{p_1}(A_1)$.

En outre, la norme :

$$\inf\left[\max\left(\xi_0^{\frac{1}{p_0}} \| \exp(t\xi_0) f \|_{L^{p_0}(A_0)}, \xi_1^{\frac{1}{p_1}} \left\| \exp(t\xi_1) \frac{df}{dt} \right\|_{L^{p_1}(A_1)} \right) \right]$$

pour $f(-\infty) = a$ est équivalente à $\| a \|_S$.

Remarque analogue pour la norme correspondant à (iii). Par le chan-

gement de variables $t \to e^t$, (ii) est équivalente à

$$(\mathrm{ii})' \quad \begin{cases} a = v(0), \quad t^{\alpha_0} v \in L^{p_0}(0, \infty; A_0), \quad t^{\alpha_1} \dfrac{dv}{dt} \in L^{p_1}(0, \infty; A_1), \\ \dfrac{1}{p_0} + \alpha_0 = \xi_0, \quad \dfrac{1}{p_1} + \alpha_1 = 1 + \xi_1. \end{cases}$$

L'espace décrit par $v(0)$ a été introduit [2] sous le nom d'*espace de traces* et noté alors $T(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1)$. Donc

$$(1) \qquad T(p_0, \alpha_0, A_0; p_1, \alpha_1, A_1) = S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)$$

sous les conditions (ii)', avec normes équivalentes.

2. Par changement de t en $-t$, on voit que

$$(2) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) = S(p_1, -\xi_1, A_1; p_0, -\xi_0, A_0),$$

ce qui, joint à (1), redonne un résultat de [3]. Noter aussi que

$$(3) \qquad S(p_0, \lambda\xi_0, A_0; p_1, \lambda\xi_1, A_1) = S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1), \quad \lambda \in \mathbb{R}.$$

On montre que

$$(4) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \subset S(\bar{p}_0, \xi_0, A_0; \bar{p}_1, \xi_1, A_1) \quad \text{si} \quad \bar{p}_i \geq p_i,$$

$$(5) \qquad S(\infty, \xi_0, A_0; \infty, \xi_1, A_1) \cap A_1 \subset S(1, \bar{\xi}_0, A_0; 1, \bar{\xi}_1, A_1) \quad \text{si} \quad \bar{\xi}_1 < \xi_1, \quad \bar{\xi}_0 > \xi_0,$$

les injections étant continues. Les inclusions, jointes à (1) et un résultat de [4] contiennent un résultat de [5].

Si les espaces A_i sont réflexifs et si la propriété d'approximation [*cf.* [2]] a lieu, alors (X' étant le dual de X) :

$$(6) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1)' = S(p'_1, -\xi_1, A'_1; p'_0, -\xi_0, A'_0), \qquad \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1,$$

ce qui, joint à (1), donne un résultat de [2].

Soient $\xi_1 < \xi'_1 < 0 < \xi'_0 < \xi_0$: alors

$$(7) \qquad S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \subset S(q_0, \xi_0, S_0; q_1, \xi_1, S_1),$$

où

$$S_0 = S(p_0, \xi_0 - \xi'_0, A_0; p_1, \xi_1 - \xi'_0, A_1),$$
$$S_1 = S(p_0, \xi_0 - \xi'_1, A_0; p_1, \xi_1 - \xi'_1, A_1),$$
$$\frac{1}{q_i} = \frac{\lambda_i}{p_0} + \frac{1 - \lambda_i}{p_1},$$ λ_i [illegible], $i = 0, 1$.

Sous les hypothèses de (6), *on a identité dans* (7).

Soient B_0, B_1; C_0, C_1 d'autres couples d'espaces de Banach, avec des propriétés analogues au couple A_0, A_1 ; on suppose $A_0 \subset A_1$, $B_0 \subset B_1$, $C_0 \subset C_1$; soit Q une application bilinéaire continue de $A_i \times B_i \to C_i$, $i = 0, 1$.

Alors Q *est une application bilinéaire continue de*

$$S(p_0, \xi_0, A_0; p_1, \xi_1, A_1) \times S(q_0, \xi_0, B_0; q_1, \xi_1, B_1) \to S(r_0, \xi_0, C_0; r_1, \xi_1, C_1), \quad \frac{1}{r_i} = \frac{1}{p_i} + \frac{1}{q_i} - 1$$

(≥ 0 par hypothèse).

Signalons également : si $A_0 \subset A_1$, l'injection de A_0 dans A_1 étant compacte, alors l'injection de $S(\infty, \xi_0, A_0; \infty, \xi_1, A_1)$ dans A_1 est compacte.

3. Si l'on introduit

$$F(\xi + i\eta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(\{\xi_0 + (\xi_1 - \xi_0)(\xi + i\eta)\} t)\, u(t)\, dt,$$

on définit une fonction holomorphe dans la bande $0 < \xi < 1$ à valeurs dans $A_0 + A_1$, à croissance lente sur les verticales, telle que

$$(8) \qquad F(0 + i\eta) \in \mathcal{F} L^{p_0}(A_0), \qquad F(1 + i\eta) \in \mathcal{F} L^{p_1}(A_1) \quad [6]$$

et alors (i) équivaut à

$$(\text{iv}) \qquad a = F\left(\frac{\xi_0}{\xi_0 - \xi_1}\right).$$

Si l'on remplace $\mathcal{F} L^{p_i}(A_i)$ par l'espace des fonctions continues et bornées, on obtient des espaces de [7], [8]; si l'on remplace $\mathcal{F} L^{p_i}(A_i)$ par $L^{p_i}(A_i)$, on obtient des espaces de [7].

On peut ainsi obtenir des *relations d'inclusion entre tous ces espaces*, relations précisant les résultats dans ce sens de [3].

4. On peut remplacer $\exp(t\xi_i)$ par $\exp \omega_i(t)$, $\omega_i(t)$ étant continue, sous-additive :

$$\omega_i(t_1 + t_2) \leq \omega_i(t_1) + \omega_i(t_2), \qquad t^{-1}\omega_0(t) \geq c_0 > 0, \qquad t^{-1}\omega_1(t) \leq -C_1 < 0.$$

5. Tous les espaces introduits ont la propriété d'interpolation par rapport aux applications linéaires [*cf.*, outre les articles déjà cités, [9], [10]].

(*) Séance du 16 octobre 1961.

[1] C'est là une variante d'espaces introduits dans J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2104 (point 2); C. FOIAS-J.-L. LIONS, *Acta Szeged*, 1961; *Séminaire Schwartz*, 1961.

[2] J.-L. LIONS, *Math. Scand.*, 9, 1961.

[3] J.-L. LIONS, *J. Rat. Mech. and Analysis*, à paraître novembre 1962.

[4] J.-L. LIONS, *Annali Scuola Norm. Pisa*, 13, 1959, p. 389-403.

[5] J. PEETRE, *Kungl. Fysiogr. Sällsk. i Lund Förh*, 30, 1960, p. 47-50.

[6] $\mathcal{F} L^p(X)$ = espace transformé de Fourier de $L^p(X)$.

[7] A.-P. CALDÉRON, *Congrès Varsovie*, octobre 1960.

[8] J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1853.

[9] E. GAGLIARDO, *Ricerche di Mat.*, 9, 1960, p. 58-81.

[10] S.-G. KREIN, *Doklady Akad. Nauk*, 130, 1960, p. 491-496; 132, 1960, p. 510-513.

AÉRODYNAMIQUE. — *Principe d'obtention de jets moléculaires à très grandes vitesses.* Note de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Henri Moureu.

Pour étudier les interactions entre les molécules animées de grandes vitesses et les surfaces dans un gaz très raréfié, on ne peut s'adresser à un jet moléculaire classique dont la source est portée à une température élevée. En effet, dans le cas des gaz ordinaires tels que l'oxygène et l'azote, il est impossible de dépasser de beaucoup la vitesse de 1 km/s en supposant une température de la source de l'ordre de 3 000°K, ce qui semble un maximum.

Dans le cas de l'hydrogène, on peut atteindre des vitesses supérieures, de l'ordre de 6 km/s au maximum.

Pour obtenir des vitesses cosmiques, c'est-à-dire des vitesses supérieures à 20 km/s, ordre de grandeur de la vitesse du déplacement de la Terre sur son orbite, il faudrait atteindre des températures beaucoup plus élevées qui seraient, dans le cas de l'azote ou de l'oxygène, voisines d'un million de degrés absolus, et dans le cas de l'hydrogène, de l'ordre de 30 000°K.

En dehors de l'intérêt théorique considérable qui réside, en particulier, dans l'étude expérimentale des échanges de quantités de mouvement ou d'énergie entre des molécules et des surfaces à une vitesse très grande, des problèmes expérimentaux se posent en vue de l'étude des phénomènes dont les engins spaciaux sont susceptibles d'être le siège.

Pour obtenir des jets moléculaires à très grande vitesse, deux procédés pouvaient s'envisager *a priori*. Le premier consistait à produire des échanges de charge ou de quantité de mouvement entre un faisceau d'ions possédant une vitesse déterminée et des molécules neutres. Il semblait d'autre part, possible de neutraliser un faisceau d'ions possédant une certaine vitesse, par un faisceau d'électrons de faible vitesse.

Sans abandonner complètement l'idée d'utiliser le second procédé dans le futur, nous avons préféré employer, dans l'immédiat, le premier qui semble donner des résultats particulièrement intéressants.

On produit les échanges de charge ou de quantité de mouvement entre un faisceau d'ions argon porteurs d'une seule charge, et des atomes neutres d'argon. La réaction d'échange de charge ou de quantités de mouvement peut se formuler de la façon suivante :

$$\overleftarrow{A}_{+} + A \rightarrow \vec{A} + A_{+}.$$

Dans cette expression, la flèche située au-dessus du symbole des particules indique que la vitesse est très grande.

En réalité, la section efficace pour les échanges de charge étant nettement supérieure à la section efficace des chocs ions, molécules, nous avons surtout des échanges de charge qui se produisent entre les molécules et les ions argon.

L'appareil qui est basé sur ce principe, et que nous avons baptisé « canon moléculaire » ou encore si l'on préfère « soufflerie cosmique », comprend de nombreux dispositifs destinés à obtenir un faisceau suffisamment intense et suffisamment étendu de molécules rapides.

Nous nous sommes proposé, en effet, d'obtenir un jet moléculaire rapide pouvant avoir des vitesses variables comprises entre 10 km/s et une centaine de kilomètres par seconde.

Pour pouvoir étudier les phénomènes d'interaction d'un tel jet moléculaire avec une surface ayant une forme déterminée, il nous a semblé *a priori* nécessaire d'avoir un diamètre du faisceau égal à 2 cm.

Nous décrirons complètement l'appareil que nous avons réalisé dans une prochaine Note. Indiquons seulement ici que nous produisons l'échange de charge ou de quantité de mouvement, entre un faisceau d'ions accéléré à la tension souhaitée et un faisceau moléculaire lent sortant d'une tuyère hypersonique, dans l'appareil où règne une pression très basse, de l'ordre du millième de micron de mercure.

Il était possible de faire passer le faisceau d'ions dans une chambre contenant de l'argon neutre sous une pression relativement faible. Ce dispositif avait, *a priori*, l'inconvénient d'augmenter la pression très basse qui doit régner dans l'appareil en vue d'éviter des perturbations ultérieures et d'accroître également la dispersion des vitesses des molécules rapides.

C'est pour cette raison que nous avons utilisé deux faisceaux croisés perpendiculaires l'un à l'autre.

(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice.*)

HYDRAULIQUE. — *Discussion à propos des différentes formes que peut prendre la ligne d'eau à l'intérieur d'une digue perméable munie d'un tapis filtrant.* Note (*) de M. **Pierre Guével**, transmise par M. Léopold Escande.

Étant donnée une digue en terre dont l'inclinaison β du parement amont est fixée, l'existence d'un point d'inflexion sur la ligne d'eau est liée à la valeur du rapport L/H; L désignant la longueur du substratum imperméable précédant le filtre, H la charge amont.

Falkovitch a traité analytiquement le problème de la filtration à travers une digue en terre équipée d'un tapis filtrant, en admettant *a priori* qu'il existe un point d'inflexion I sur la ligne d'eau BC (*fig.* 1 *a*). Nous nous proposons ici de discuter les conditions d'existence de ce point d'inflexion et, par là même, de donner les conditions de validité de la solution fournie par Falkovitch.

A cet effet, nous avons dessiné, dans le plan $\mathcal{W} = dz/d\zeta$, l'hodographe de l'écoulement représenté sur la figure 1 *a*. On y voit que la présence du point d'inflexion I entraîne obligatoirement l'existence d'un point anguleux I' situé sur la ligne de courant ψ_1 du plan $\mathcal{W}$ (*fig.* 1 *b*). Sur la portion B'I' cette ligne de courant est alors parcourue dans les deux sens. La longueur du segment B'I' n'est d'ailleurs pas liée d'une manière simple aux données du problème; la forme géométrique du domaine (Ω') du plan $\mathcal{W}$ n'est donc pas entièrement fixée *a priori*. Par contre, les paramètres cinématiques φ_1 et φ_0 de l'écoulement du plan $\mathcal{W}$ sont immédiatement connus; on a en effet

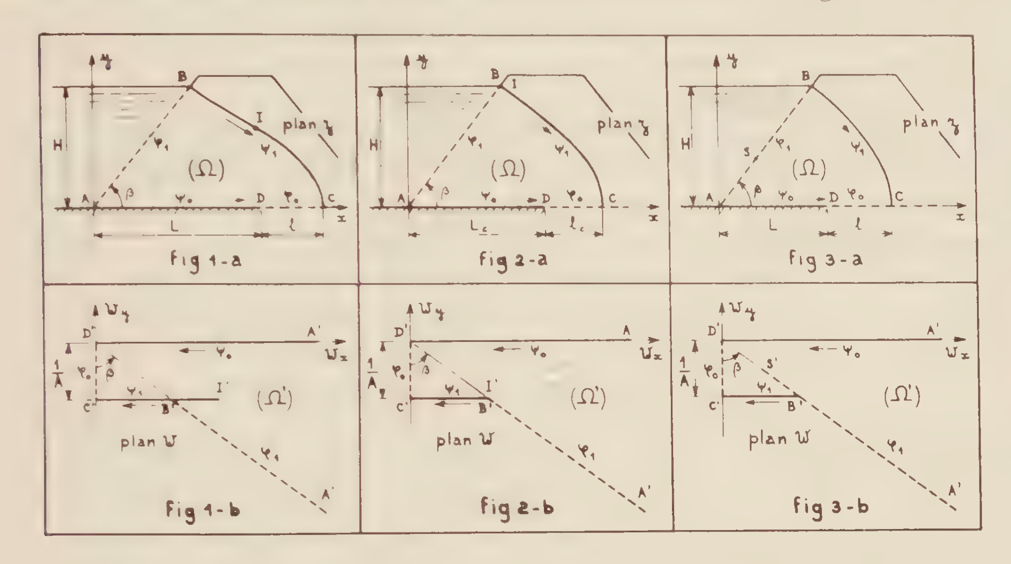
$$\varphi_1 = -AH, \qquad \varphi_0 = 0.$$

A désignant le coefficient de perméabilité du matériau constituant la digue.

Imaginons maintenant qu'on diminue la longueur L, la charge H ainsi que l'inclinaison β du parement amont de la digue restant inchangées. Il est bien évident qu'en agissant ainsi, on augmente le débit de fuite q traversant la digue. Il en est de même, par suite, du débit correspondant à l'écoulement du plan $\mathcal{W}$, puisque celui-ci est un invariant dans la transformation par hodographe.

Or, dans le plan $\mathcal{W}$, une modification du débit ne peut se traduire que par une modification du seul paramètre dont la valeur n'est pas fixée : la longueur B'I'. Enfin, en remarquant que cette portion B'I' de la ligne de courant ψ_1 joue le rôle d'un écran entre les équipotentielles φ_1 et φ_0, on peut même affirmer que sa longueur diminue lorsque le débit augmente. La longueur du saillant B'I' caractérisant le mouvement du plan $\mathcal{W}$ varie donc dans le même sens que la longueur L du substratum imperméable; mais ces deux longueurs ne s'annulent pas simultanément. L'examen de la figure 2 *b* montre, en effet, que pour B'I' = 0, le débit q conserve une

valeur finie et qu'ainsi, la longueur du substratum imperméable a une valeur L_c différente de zéro. A ce moment-là le point d'inflexion I est venu se confondre avec le point B (*fig.* 2 *a*). Cette valeur L_c marque la limite inférieure de L en deçà de laquelle on se trouve bien obligé de renoncer



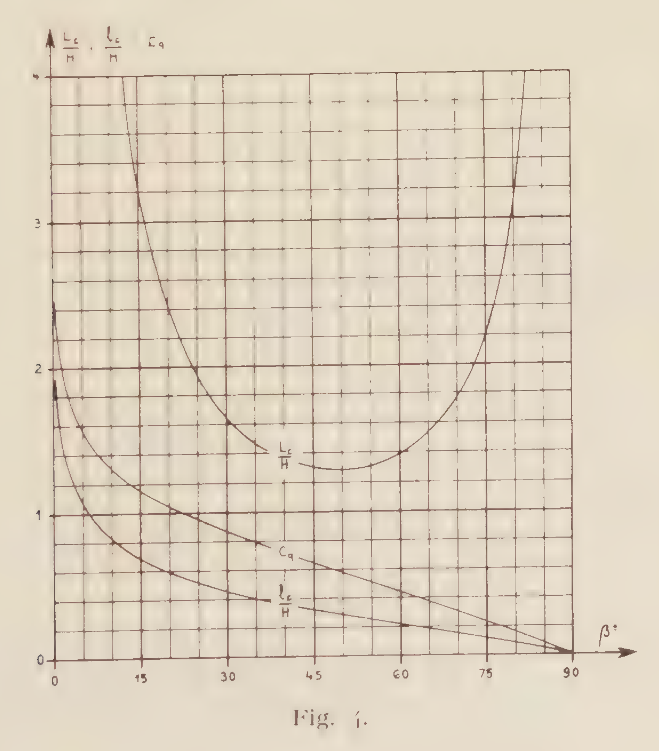


Fig. 4.

à la disposition de la figure 1 *b*. Pour $L < L_c$, cette disposition doit être remplacée par celle de la figure 3 *b*, la seule qui soit compatible avec le fait que le débit q doit tendre vers l'infini quand L tend vers zéro. La frontière du domaine (Ω') du plan $\mathfrak{W}$ présente encore un point anguleux S',

mais il est maintenant situé sur l'équipotentielle φ_1. La longueur du segment B'S', évidemment liée à la valeur du débit q, est donc une fonction de la longueur L du substratum imperméable : quand L diminue, q, et par conséquent B'S', augmentent. Ainsi, pour $L < L_c$, la surface libre BC ne présente plus d'inflexion : sa concavité est alors constamment tournée vers le bas (*fig. 3 a*). Par contre, il existe, sur le parement amont de la digue, un point S pour lequel la vitesse est maximale.

Dans le but d'établir la loi donnant les variations du critère L_c en fonction de l'angle β, nous avons poursuivi l'étude de l'écoulement correspondant au cas limite où le point I vient se confondre avec le point B.

Nous avons trouvé

$$(1)\qquad \frac{L_c}{H} = \frac{1}{F(k)} \frac{\int_0^{F(k)} \mu\, sn^{-m}(\mu; k)\, d\mu}{\int_0^{F(k')} dn^m(\mu; k')\, d\mu}$$

avec

$$(2)\qquad m = 2\left(1 - \frac{\beta}{\pi}\right);$$

F (k) désignant l'intégrale elliptique complète de première espèce ayant pour module : $k = \sin\theta$, θ étant un angle lié à la pente β du parement amont par l'équation

$$(3)\qquad \int_0^{F(k)} sn^m(\mu; k)\, d\mu = \operatorname{tg}\beta \sin^{-m}\theta \int_0^{F(k')} dn^m(\mu; k')\, d\mu$$

dans laquelle $k' = \cos\theta$ est le module complémentaire de k.

Quant à la longueur correspondante l_c du filtre, elle est telle que

$$(4)\qquad \frac{l_c}{H} = \frac{F(k')}{F(k)} - \frac{1}{F(k)} \frac{\int_0^{F(k')} \mu\, dn^m(\mu; k')\, d\mu}{\int_0^{F(k')} dn^m(\mu; k')\, d\mu}.$$

Enfin, le coefficient de débit correspondant a pour expression

$$(5)\qquad (C_q)_c = \frac{F(k')}{F(k)}.$$

Les formules (1), (4) et (5) nous ont permis d'étudier les variations de L_c/H, l_c/H et $(C_q)_c$ en fonction de l'angle β. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 4.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

HYDRAULIQUE. — *Contribution à l'étude numérique des coups de bélier dans les réseaux de conduites.* Note de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans le calcul numérique des surpressions dues aux coups de bélier, l'emploi des fonctions d'onde F et Φ conduit à des formules de récurrence très simples et de caractère très général, qui se prêtent à la rédaction automatique du programme par la machine elle-même.

Dans un réseau de conduite, considérons un tronçon à caractéristique unique repéré par l'indice i. Soient les notations :

Y_i, la surpression en un point du tronçon, comptée en mètres d'eau;

V_i, la vitesse des molécules d'eau;

a_i, la célérité des ondes;

t, le temps;

x, l'élongation repérant la position d'une section comptée positivement à partir de l'extrémité amont du tronçon.

La théorie classique conduit aux expressions générales suivantes de la surpression Y_i et du débit Q_i dans une section du tronçon de conduite :

$$Y_i = F_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) + \Phi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right),$$

$$Q_i = S_i V_i = Q_{0,i} - g\frac{S_i}{a_i}\left[F_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) - \Phi_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right)\right].$$

Les fonctions F_i et Φ_i sont déterminées par les conditions aux limites et les conditions initiales.

Pour obtenir une plus grande généralité, utilisons des valeurs réduites. Prenons comme grandeurs de référence le débit en régime permanent dans un tronçon et la surpression correspondant à la coupure brusque de ce débit dans le même tronçon.

Soient $Q_{0,0}$ et $(a_0\, Q_{0,0}/g\, S_0)$.

Il vient en distinguant par des lettres minuscules les valeurs relatives,

$$y_i = f_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) + \varphi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right),$$

$$q_i = q_{0,i} + \frac{1}{Q_{0,0}}\frac{gS_i}{a_i}\frac{a_0 Q_{0,0}}{gS_0}\left[f_i\left(t - \frac{x_i}{a_i}\right) - \varphi_i\left(t + \frac{x_i}{a_i}\right)\right]$$

ou, en posant $m_i = (S_i/a_i)/(S_0/a_0)$ et $t_i = x_i/a_i$:

$$y = f_i(t - t_i) + \varphi_i(t + t_i),$$
$$q = q_{0,i} + m_i[f_i(t - t_i) - \varphi(t + t_i)].$$

La détermination de y et q est faite par l'intermédiaire des fonction f et φ.

Dans le cas très fréquent de réseau sans lois particulières aux nœuds, le calcul des f et q est effectué suivant des formules de récurrence très simples.

Considérons par exemple un point de bifurcation, lieu de rencontre de deux tronçons amont 1 et 2 et point de départ de deux tronçons aval 3 et 4.

L'égalité des surpressions au nœud se traduit par

$$[illegible]$$

L'équation de continuité entraîne

$$[illegible]$$
$$= m_3[f_3(t) - \varphi_3(t)] + m_4[f_4(t) - \varphi_4(t)] + q(t),$$

q étant le débit d'apport ou de fuite au nœud considéré : les inconnues sont $\varphi_1(t - t_1)$, $\varphi_2(t - t_2)$, $f_3(t)$ et $f_4(t)$.

Le système ci-dessus peut encore s'écrire sous forme matricielle

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ m_1 & m_2 & m_3 & m_4 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ \psi \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} f_1 \\ -f_2 \\ -\varphi_3 \\ -\varphi_4 \\ m_1 f_1 - m_2 f_2 - m_3 \varphi_3 - m_4 \varphi_4 - q \end{vmatrix}.$$

Le déterminant principal Δ a pour valeur

$$\Delta = m_1 - m_2 - m_3 - m_4.$$

L'expression de ψ présente aussi une forme symétrique :

$$\psi(t) = \frac{2}{\Delta}\left[m_1 f_1(t - t_1) - m_2 f_2(t - t_2) - m_3 \varphi_3(t) - m_4 \varphi_4(t)\right] - q.$$

D'où l'on déduit immédiatement après translation suivant t les valeurs des fonctions inconnues.

Par exemple :

$$[illegible]$$

La généralisation de ces formules à un nombre quelconque de branchements, amont ou aval, est évidente.

L'écriture explicite des formules donnant les fonctions φ_1, φ_2, f_3 et f_4 n'apporte rien à la commodité du calcul; elle permet seulement de retrouver rapidement les valeurs des ondes transmises et réfléchies dans le cas de deux tronçons en série ou celui du point triple.

La prise en compte de lois plus complexes aux nœuds peut être introduite sans grande complication dans l'écriture matricielle.

Pratiquement, dans l'organisation du calcul on prévoit la conservation en mémoire des fonctions f et φ pour chaque tronçon et de la surpression ψ pour chaque nœud.

Suivant la morphologie du système de conduites, il est possible de modifier l'organisation du calcul mais, vu le caractère très général des formules de récurrence, on peut envisager la rédaction automatique du programme par la machine elle-même.

Le programme générateur évidemment dépend très étroitement de la machine et du code utilisés. Dans le principe de construction des instructions, nous avons choisi de numéroter chaque tronçon du réseau et d'attacher à chaque nœud une matrice qui indique la nature des tronçons aboutissant au nœud considéré.

Suivant la méthode exposée ci-dessus, nous avons effectué des études systématiques de conduites à trois caractéristiques et de bifurcations. Les résultats obtenus feront l'objet de Communications différentes.

(1) L. Escande, *Hydraulique générale*, II, p. 248 et 296.

(2) Ch. Dubin, *La Houille blanche*, n° B, 1956, p. 539.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur l'observation de certains dommages périodiques causés aux surfaces par le frottement, et leur interprétation.* Note (*) de M. **Robert Courtel**, présentée par M. Maurice Roy.

On a examiné, à l'aide du dispositif de microscopie en contraste interférentiel Nomarski, les dommages causés à des surfaces polies de laiton α et d'inox par l'extrémité arrondie de tiges métalliques glissant sur elles à des vitesses de quelques centimètres par seconde. A côté du glissement régulier et du phénomène banal de broutement, on a observé les marques laissées par les régimes d'oscillations auto-entretenues de la tige à ses fréquences propres. Ces vibrations peuvent avoir, selon les cas, le caractère transversal (propagation d'ondes de flexion) aussi bien que longitudinal (propagation d'ondes de compression). On émet l'hypothèse qu'il existe à la base de ces différents phénomènes un mécanisme commun dans lequel le bourrelet frontal, formé devant le frotteur, au départ comme au cours du mouvement, joue le rôle essentiel.

1. On a fait frotter, en atmosphère ambiante ordinaire, sur des plaques de laiton α et d'acier inoxydable polycristallins, préalablement polies avec soin et nettoyées aux solvants, la pointe arrondie de tiges métalliques serrées par un collier en leur milieu, ou tenues à la main, ce qui revient à les appuyer en deux ou trois points. On a utilisé aussi des billes de diverses matières, portées par des tiges tenues de même façon. Suivant les cas, la plaque ou la tige était mobile, entraînée à la vitesse voulue entre 1 et 36 cm/s grâce à un « manège » très simple. Après les expériences, on examinait les surfaces par le moyen puissant et très commode que constitue le dispositif de microscopie en contraste interférentiel de Nomarski. Celui-ci, on le sait, est capable de déceler des différences de niveau aussi faibles que 15 Å dans les meilleures conditions.

2. On a varié les conditions particulières d'inclinaison de la tige par rapport à la normale à la surface (zéro à quelques degrés), de charge et de vitesse de déplacement. On a obtenu, à côté du phénomène de glissement régulier et continu, la trace d'un ensemble assez complexe de phénomènes vibratoires qu'on a pu analyser en mesurant les marques laissées sur la surface métallique, compte tenu de la vitesse de déplacement relatif du frotteur.

On a constaté que les principaux modes de vibration longitudinale ou transversale de la tige pouvaient être excités et entretenus de façon plus ou moins indépendante par le frottement dans ces conditions. Sans entrer dans le détail de l'étude, qui sera présenté ailleurs, on donne (*fig.* 1 et 2) l'aspect de certains phénomènes caractéristiques observés.

La figure 1 représente, enregistrées successivement à la vitesse de 14 cm/s sur du laiton α recuit et poli électrolytiquement, deux traces distinctes partiellement superposées, représentant les marques imprimées (*en haut*) par des vibrations transversales de la tige (N_3 mesuré : 8 750; N_3 calculé : 9 300), et (*en bas*) par des vibrations longitudinales (N_4 mesuré : 35 000; N_4 calculé : 34 200).

La figure 2, prise à fort grossissement, met en évidence la disposition des lignes de glissement qui accompagnent généralement les phénomènes vibratoires sur le laiton α recuit lorsque la périodicité superficielle avoisine 4 ou 5 μ; cette périodicité particulière a toujours été observée pour les vibrations correspondant à la propagation d'ondes de compression

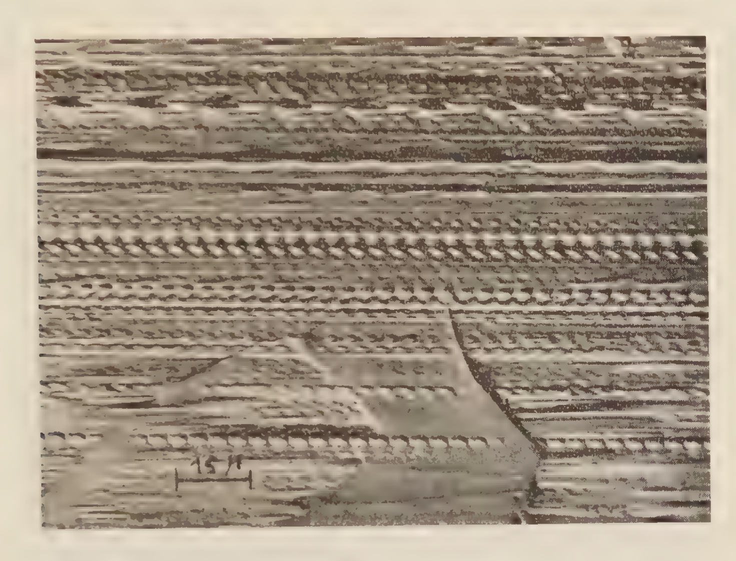


Fig. 1.

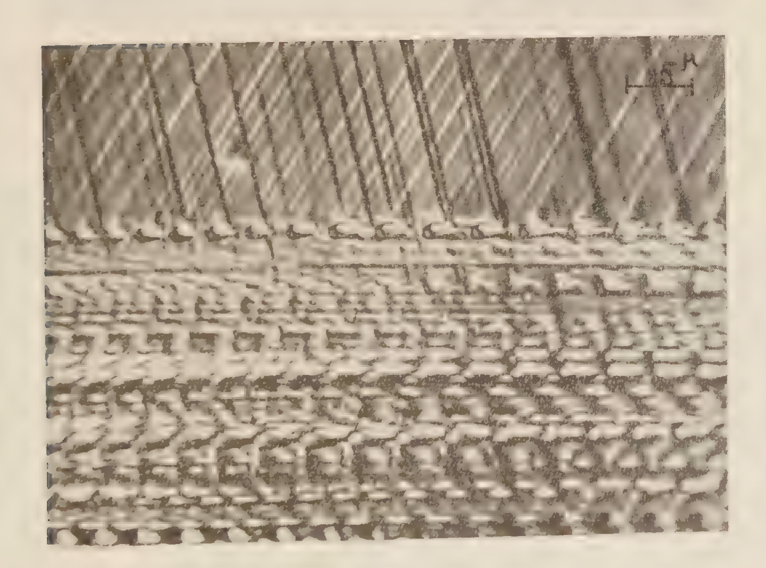


Fig. 2.

dans la tige; on l'obtient aussi pour les vibrations de flexion excitées à une vitesse de déplacement du frotteur de 3,8 cm/s par exemple; on note alors la présence sur la plaque d'une structure très semblable à celle de la figure 2. Tout se passe comme si des obstacles, peut-être constitués par des lignes de glissement assez régulièrement disposées devant le frot-

teur (*fig.* 3) quelle que soit l'orientation des grains cristallins successifs, étaient franchis, dans un cas comme à « saute-mouton », dans l'autre à l'image d'une course de haies.

3. Les faits observés au cours de cette étude, et tout particulièrement ceux qui viennent d'être présentés, sont aisément interprétables comme dérivant d'un mécanisme commun si l'on prend en considération le rôle du bourrelet frontal, dû à l'accumulation de matière qui se produit devant



Fig. 3. — Fin d'une trace de glissement sur du laiton α polycristallin.

le frotteur sous l'influence de la force tangentielle associée à l'adhésion, aussi bien au départ comme aboutissement du mouvement préliminaire, qu'au cours du mouvement. Ce bourrelet, dont l'existence et dans certains cas la structure propre ont pu être mises en évidence par les moyens optiques dont nous disposons (*fig.* 3), présente l'intérêt supplémentaire d'être le point de départ probable de l'usure, tant sous sa forme adhésive (et peut-être abrasive) que par efforts alternés en surface. En fait, il est susceptible de faciliter l'interprétation d'un nombre considérable de faits connus dans le domaine du frottement et de la lubrification et d'en faire prévoir de nouveaux.

Une telle conclusion débordant largement le cadre de l'analyse des phénomènes périodiques décrits ici nous nous proposons de la développer dans une prochaine publication.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(*Laboratoire du C. N. R. S., Bellevue.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'effet gravitationnel de spin sur la particule de spin zéro.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

A la suite de notre « hypothèse de l'effet inertial de spin » (1), qui est susceptible d'une vérification expérimentale (2), nous avons proposé une « hypothèse de l'effet gravitationnel de spin » (3), qui est en relation (4), (5) avec une conclusion de Sciama (6), bien qu'il y ait divergence entre Sciama et nous touchant l'interprétation physique. Nous présentons ici un nouvel argument, à notre sens très fort, en faveur de notre version de « l'hypothèse de l'effet gravitationnel de spin ».

L'équation d'onde de la particule à spin dans un potentiel gravitationnel $\delta^{ij} + h^{ij}$ à l'approximation linéaire s'écrit, sans ambiguïté dans le cas symétrique ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$),

$$\{ a_i(\partial^i + h^{ij}\, \partial_j) + k(1 + h) \} \psi = 0, \qquad h \equiv h_i^i; \tag{1}$$

a_i, matrices de spin; k, fréquence propre des ondes. Par analogie avec le cas de l'interaction électromagnétique, $h^{ij}\, \partial_j$ représente l'impulsion-énergie potentielle, ∂^i l'impulsion-énergie totale, $\partial^i + h^{ij}\, \partial_j$, l'impulsion-énergie propre ou cinétique (7).

En théorie des effets gravitationnels de spin (1), (3), (4), (5), (6) le tenseur h^{ij} doit être pris asymétrique, d'où suit une ambiguïté touchant la contraction des indices i et j; la décision, en soi arbitraire, ne l'est plus s'il s'agit d'assurer la concordance avec des hypothèses déjà faites, comme c'est le cas en ce qui nous concerne.

Afin d'étudier l'effet gravitationnel de spin sur une particule d'épreuve sans spin, explicitons les conséquences de l'équation (1) généralisée au cas asymétrique, sous les deux restrictions que : 1° les a_i sont les matrices de rang 5 de Petiau-Kemmer; 2° le tenseur h^{ij} sera purement antisymétrique. Un double signe rendra provisoirement compte des deux conventions possibles.

Les quatre premières équations de Petiau-Kemmer s'écrivent alors, avec $\psi_5 = \psi$,

$$(\partial^i \pm h^{ij}\, \partial_j)\, \psi + k\psi^i = 0, \tag{2}$$

et la cinquième :

$$(\partial^i \pm h^{ij}\, \partial_j)\, \psi_i + k\psi = 0. \tag{3}$$

Étudions ces équations en supposant que le tenseur h^{ij} est un infiniment petit du premier ordre ainsi que ses dérivées.

L'équation (2) montre que le quadrivecteur ψ^i ne diffère d'un gradient que par des termes du premier ordre. Dans (3), le rotationnel de ce quadri-

vecteur multiplie $h^{ij}_{\vee}$: le terme d'interaction dans (3) est donc du second ordre. A l'approximation du premier ordre, les (2) et (3) se récrivent donc

$$(4) \qquad -k\psi^i = (\partial^i \pm h^{ij}_{\vee}\, \partial_j)\,\psi,$$

$$(5) \qquad \partial_i \psi^i + k\psi = 0.$$

Compte tenu de la conséquence

$$(6) \qquad \partial_j h^{ij} = \partial_j h^{ji} = 0$$

des équations de génération du champ gravitationnel asymétrique

$$(7) \qquad \square\, h^{ij} = 2\chi T^{ij}, \qquad \partial_i T^{ij} = \partial_j T^{ij} = 0,$$

les (4) et (5) admettent alors comme solutions les ondes planes monochromatiques

$$(8) \qquad \psi = \psi_0\, e^{ik^j x_j}, \qquad k^j = \mathrm{Cte},$$

$$(9) \qquad -k\psi^i = i(k^i \pm h^{ij}_{\vee}\, k_j)\,\psi,$$

$$(10) \qquad k_i k^i + k^2 = 0.$$

Toujours par analogie avec le cas de l'interaction électromagnétique, $h^{ij}_{\vee} k_j$ représente dans ces formules l'impulsion-énergie potentielle et k l'impulsion-énergie totale; donc (et c'est le nœud de notre argumentation) $k^i \pm h^{ij}_{\vee} k_j$ *représente l'impulsion-énergie cinétique ou propre.*

D'un point à l'autre de l'espace-temps, l'impulsion-énergie cinétique ou propre

$$(11) \qquad l^i = k^i \pm h^{ij}_{\vee}\, k_j$$

varie donc suivant la loi d'un effet inertial ordinaire et de Coriolis combinés

$$(12) \qquad \delta l^i = \pm\, k_j\, \delta h^{ij}_{\vee}.$$

C'est là très exactement, en module, notre ([3]), ([4]) formule de l'effet gravitationnel de spin. En prenant dans (12) et les formules précédentes le signe —, on réalise l'accord avec nos précédentes conventions.

Revenant à l'équation (1), on voit que l'écriture de sa généralisation asymétrique qui sera en accord avec nos autres écrits est

$$(13) \qquad \{ a_j (\delta^{ij} + h^{ij})\, \partial_i + k(1 + h) \}\, \psi = 0.$$

Quoi qu'il en soit de notre postulat de l'effet gravitationnel de spin, le précédent calcul implique un argument très fort contre la théorie unitaire du type Einstein-Schrödinger. Si, en effet, le tenseur métrique généralisé g_{ij} devait décrire par sa partie antisymétrique les effets du champ électromagnétique, cela se lirait « automatiquement » sur l'équation (13). Or, il est au contraire certain que les termes en $h^{ij}_{\vee}$ n'y décrivent *pas* les effets électromagnétiques; ceux-ci, en effet, sont à décrire par les termes en $a_i A^i$ bien connus; incidemment, on voit reparaître ici le « décalage » entre champs et potentiels qui est peut-être le vice essentiel de ce type de théorie unitaire.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 904; *J. Math. pures et appl.*, 22, 1943, p. 118-136. Cette hypothèse d'une asymétrie du tenseur inertial des milieux doués de spin a été retrouvée indépendamment par J. Weyssenhof, *Acta Phys. Pol.*, 9, 1947, p. 26-34. L'idée d'une expérience-test a été proposée par nous *in Cahiers de Physique*, 12, 1958, p. 407-415 et 13, 1959, p. 200-208.

(2) L'expérience est actuellement montée par Ch. Goillot. Les mesures préliminaires montrent que l'expérience devrait être « cruciale ». Les résultats définitifs, quels qu'ils soient, seront publiés.

(3) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 209-216.

(4) O. Costa de Beauregard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 984; la formule (14′) devrait comporter un signe — au second membre.

(5) M.-A. Tonnelat et C. Bouche, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4289.

(6) D. W. Sciama, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 54, 1958, p. 72-80.

(7) Une manière simple de s'assurer de ce point est de considérer l'équation de Klein-Gordon de la particule de spin o plongée dans un potentiel électromagnétique.

THERMODYNAMIQUE. — *Les chaleurs spécifiques des métaux de terres rares entre 0,5 et 4°K.* Note de MM. **Bernard Dreyfus**, **Bruce Bailey Goodman**, **Albert Lacaze** et **Gilbert Trolliet**, transmise par M. Louis Néel.

On a mesuré les chaleurs spécifiques des métaux de terres rares Pr, Ho, Er et Tm entre 0,5 et 4°K. Sauf pour Pr, qui ne semble pas être magnétiquement ordonné, les valeurs du coefficient de la chaleur spécifique hyperfine s'accordent avec celles prévues par un modèle dans lequel l'ion de terre rare se trouve dans un état de J maximal.

La chaleur spécifique d'origine hyperfine, C_h, a déjà été mise en évidence dans Tb (1), Sm (2) et Dy (3), (4). Nous l'avons mesurée pour les métaux de terres rares Pr, Ho, Er et Tm (15).

Pour tous ces métaux nous avons pu représenter C, la chaleur spécifique totale, par une expression

$$C = C_h + \gamma T + \beta T^3. \tag{1}$$

où γT est dû aux électrons de conduction et βT^3 est attribué *provisoirement* au réseau. Pour 1 mole d'un isotope de spin nucléaire I, dont les niveaux hyperfins successifs sont distants de ε,

$$\frac{C_h}{R} = \left(\frac{x}{\operatorname{sh} x}\right)^2 - \left(\frac{(2I+1)x}{\operatorname{sh}(2I+1)x}\right)^2, \qquad \text{où} \quad x = \frac{\varepsilon}{2kT}. \tag{2}$$

Les mesures faites sur l'holmium [^{165}Ho (100 %), I = 7/2] entre 1,4 et 4°K sont en accord avec la courbe calculée à partir des équations (1) et (2) en prenant $(\varepsilon/k) = 0{,}302 \pm 0{,}001$°K, $\gamma = 26 \pm 5$ mJ.mole^{-1}.deg^{-2} et $\beta = 1{,}3 \pm 0{,}3$ mJ.mole^{-1}.deg^{-4}. Notons que C_h représente 98 % de C à 1,4°K et encore 55 % à 4°K, que la précision sur ε est donc excellente, mais qu'en revanche γ et β sont moins bien définis. L'extrapolation de la formule conduit à C = 0,367 R à 1,000°K, en excellent accord avec la valeur C = 0,37 R de Gordon et al. (5).

Pour Pr, Er et Tm les valeurs de ε sont beaucoup plus petites, de sorte que, d'une part il était avantageux de prolonger les mesures jusqu'à 0,5°K environ, et que d'autre part, on pouvait remplacer l'équation (2) par l'approximation, valable pour $x \ll 1$,

$$C_h = \frac{I(I+1)x^2 R}{3} = AT^{-2}. \tag{3}$$

Nous avons réuni dans un tableau les valeurs des constantes A [en y ajoutant celle de Lounasmaa (6) sur Sm]; les valeurs de γ et les valeurs des températures de Debye efficaces θ_{eff}, déduites de β en ignorant les contributions magnétiques. Nous avons ajouté la température T_M de transition magnétique la plus basse. T_M est probablement une température de Curie pour Tb (7), Dy (8), Ho (9), Er (10) et Tm (11), et une température de Néel pour Nd (12) et Sm (12). Quant à Pr (13), la température indiquée

Élément.	A (mJ.mole⁻¹.deg).	γ (mJ.mole⁻¹.deg⁻²).	θ_{eff} (°K).	T_M (°K).	A_s (mJ.mole⁻¹.deg).	A_m (mJ.mol⁻¹.deg)
Pr......	35 ± 3	19,0 ± 0,5	85 ± 1	30	31,6 (*a*)	1 300
					70,6 (*b*)	1 250
Nd......				7	8,25 (*a*)	16
					9,65 (*e*)	22,2
Sm......	11 ± 2 (2)	–	–	14	6,86 (*a*)	12,85
	9,23 (6)	9,97	116	–		
Tb......	209 (1)	–	–	218	240 (*a*)	274
Dy......	30 ± 2 (4)	9,0 ± 0,3	207 ± 7	87	11,6 (*c*)	26,2
	20 (3)	–	–	–		
Ho......	3 980 ± 30	26 ± 5	114 ± 7	20	2 780 (*a*)	4 340
					2 738 (*b*)	4 600
Er......	30 ± 3	13 ± 1	134 ± 10 (*)	20	8,5 (*d*)	19,8
					9,77 (*a*)	20,1
Tm.....	27 ± 3	21,5 ± 0,3	127 ± 1	22	–	–

Sel dilué dans : (*a*) $LaCl_3$; (*b*) $Y(C_2H_5So_4)_3$, $9H_2O$; (*c*) $La_2Mg_3(NO_3)_{12}$, $24H_2O$; (*d*) CaF_2; (*e*) $La(NO_3)_3$, $6H_2O$. Toutes es références se trouvent dans (14).

(*) Pour ce métal l'équation (1) n'est pas valable au-dessus de 3°K environ.

correspond à une anomalie de chaleur spécifique, du type Schottky, sans influence sur les propriétés magnétiques. L'existence de ces transitions magnétiques rend plausible l'existence d'une contribution à la chaleur spécifique qu'il faudrait soustraire à βT^3. En tout état de cause nous pouvons seulement prévoir que la vraie température de Debye du réseau est supérieure à θ_{eff}. En ce qui concerne γ, on peut signaler qu'il varie notablement d'un métal à l'autre, contrairement à ce qu'on avait admis jusqu'à présent.

Dans la colonne suivante, A_s représente le coefficient de $C_s = A_s T^{-2}$, chaleur spécifique du sel (indiqué par la référence) calculé à partir de

$$\frac{C_s T^2}{R} = \frac{I(I+1)}{12}\left(\frac{hc}{k}\right)^2 (A^2 + 2B^2),$$

A et B étant les coefficients du couplage hyperfin de l'hamiltonien de spin obtenus par résonance paramagnétique. Dans l'hypothèse où le coefficient du couplage hyperfin r^{-3} est le même dans le métal que dans le sel, et où l'ion métallique est soumis, par suite des phénomènes coopératifs, à un fort champ moléculaire qui le place dans l'état $J_z = J$, on peut prévoir à partir du sel, la valeur que devrait avoir le coefficient du métal; c'est cette valeur appelée A_m qui est portée dans la dernière colonne; elle est obtenue par $A_m/A_s = 4g^2 J^2/(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)$; g est le facteur de Landé de l'ion dans le niveau J, $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ sont les facteurs gyromagnétiques de la résonance paramagnétique du sel. L'accord est, en général, assez bon et justifie les hypothèses utilisées : même structure de la couche $4f$ dans le métal et le sel, existence d'un *ordre magnétique* dans le métal. Une seule exception, celle de Pr, est en accord avec les mesures magnétiques effectuées jusqu'à 1,5°K, qui montrent ce métal paramagnétique (12). Si l'ion était

parfaitement libre (sans champ cristallin) on aurait $A_m/A_s = 20/6$ nettement supérieur au rapport expérimental $A/A_s \sim 1$; le Pr est donc vraisemblablement, dans le métal, soumis à un champ cristallin, et la séparation des niveaux qui en résulte, pourrait être à l'origine de la transition observée à 30°K.

(1) N. Kurti et R. S. Safrata, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 780.
(2) B. Dreyfus, B. B. Goodman, G. Trolliet et L. Weil, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1743.
(3) J. G. Dash, R. D. Taylor et R. P. Craig, *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Physics*, Toronto, 1961, p. 705.
(4) B. Dreyfus, B. B. Goodman, G. Trolliet et L. Weil, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1085.
(5) J. E. Gordon, C. W. Dempesy et T. Soller, *Phys. Rev. Letters*, 7, n° 5, A 5, septembre 1961.
(6) O. V. Lounasmaa, Communication privée.
(7) W. C. Thoburn, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 56.
(8) M. K. Wilkinson, W. C. Koehler, E. O. Wollan et J. W. Cable, *J. App. Phys.*, Supplément vol. 32, 1961, p. 48 S.
(9) B. L. Rhodes, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1547.
(10) J. W. Cable, E. O. Wollan, W. C. Koehler et M. K. Wilkinson, *J. App. Phys.*, Supplément vol. 32, 1961, p. 49 S.
(11) D. D. Davis et R. M. Bozorth, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1543.
(12) J. M. Lock, *Proc. Phys. Soc.*, B 70, 1957, p. 566.
(13) D. H. Parkinson, F. E. Simon et F. H. Spedding, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 207, 1951, p. 137.
(14) J. W. Orton, *Rep. on Prog. Phys.*, 22, 1959, p. 204.
(15) Les échantillons nous ont été fournis par Johnson Matthey et Cie.

(*Laboratoire de Basses Températures, Institut Fourier, Grenoble.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Transition entre le régime de luminescence et le régime d'arc.* Note (*) de Mlle **Yvonne Leycuras**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Étude expérimentale du régime de luminescence et de la transition luminescence-arc en courant continu. Tentative de détermination de la durée de vie des ions.

Lorsqu'on augmente la tension d'alimentation E d'une décharge en courant continu, le régime de luminescence fait place, à partir d'une certaine tension E_t, au régime d'arc. Nous étudions ici la transition luminescence-arc en fonction des paramètres du circuit électrique dans des conditions telles qu'on peut avoir un régime luminescent pour un intervalle de tension E assez grand.

L'étude à l'oscillographe de la tension aux bornes des électrodes et du courant dans le circuit de décharge montre les oscillations de relaxation déjà rapportées ([1]), ([2]), ([3]) dans le régime de luminescence. Ce sont les oscillations de relaxation de la capacité répartie C du circuit, qui se charge à travers la résistance R sous la tension et se décharge dans l'intervalle des électrodes.

Nous étudions la transition luminescence-arc comme limite du régime de luminescence. Quand E augmente, toute autre condition étant égale par ailleurs, la période de relaxation diminue; elle peut varier de 100 μs environ à quelques microsecondes. Chacune des oscillations représente une décharge périodique, de période T, et que nous appellerons décharge primaire; de plus, quand E croît, le potentiel « disruptif » V_s de chaque décharge primaire décroît; la figure 1 donne par exemple les résultats obtenus entre électrodes de nickel, dans l'hélium sous 6 kg/cm² de pression, pour une capacité C de 85 pF et une résistance de 2,1 MΩ; la transition entre les deux régimes a lieu pour E = 7 950 V.

La transition luminescence-arc dépend du circuit électrique : la tension de transition E_t et la période de relaxation τ_t augmentent en même temps que la capacité C par exemple et diminuent avec la résistance R.

Dans certaines conditions, on observe un amortissement progressif des oscillations des décharges primaires quand E croît (*fig.* 2).

Nous avons montré ([3]) qu'on pouvait lier le régime de relaxation au régime oscillatoire des décharges primaires; la transition a lieu quand la décharge de la capacité est amortie. On doit avoir la transition luminescence-arc pour des valeurs de E d'autant plus basses qu'on introduit des résistances ρ plus élevées dans le circuit de décharge; c'est bien ce qu'on observe expérimentalement, comme le montre le tableau I correspondant à une décharge entre électrode de zinc et tungstène dans l'hélium à pression atmosphérique, avec C = 180 pF et R = 2,1 M Ω.

TABLEAU I.

	E_i relatif.	
0 Ω	33	[illegible]
100 Ω	21	12
10 k Ω	10	30

Il faut remarquer que les résistances travaillent en régime haute fréquence et que par conséquent, les valeurs données ne sont pas les valeurs réelles.

D'après ([illegible]) la transition dépendra aussi des électrodes, du gaz et de la pression, ces facteurs intervenant surtout dans la vitesse de désionisation

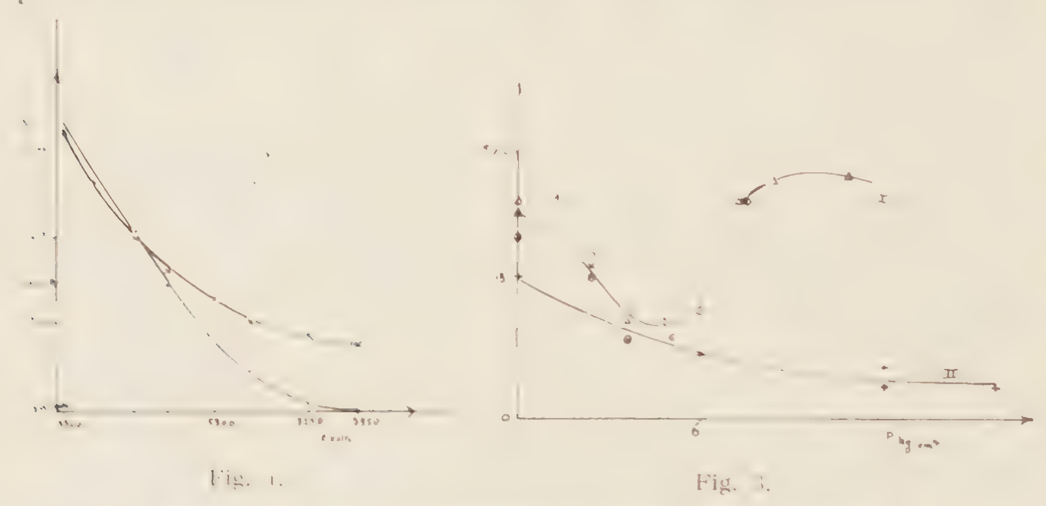


Fig. 1.

Fig. 3.

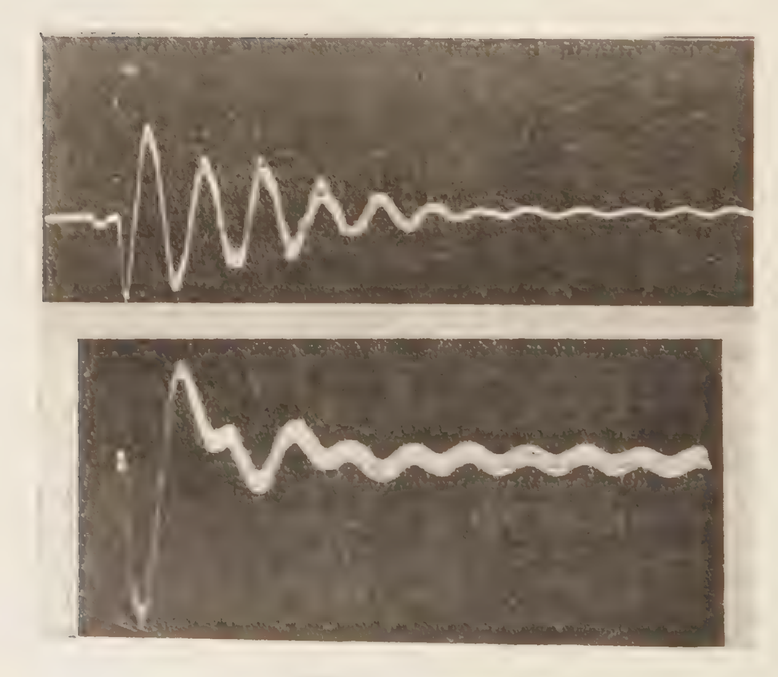


Fig. 2.

de l'intervalle des électrodes et aussi dans le potentiel disruptif V_s, donc dans l'ionisation maximale de chaque décharge primaire. C'est ainsi que pour une même période τ, la tension V_s croît avec la pression et cette même période τ correspond à des tensions E croissant avec la pression; le potentiel E_l augmente linéairement avec la pression. La variation de τ_l en fonction de la pression est plus complexe; elle dépend de l'état de vieillissement des électrodes : la courbe I de la figure 3 a été obtenue dans l'hélium avec des électrodes d'argent relativement neuves alors que celles-ci avaient déjà fonctionné plusieurs heures avant d'obtenir la courbe II; ceci pour une capacité de 85 pF et une résistance de 2 MΩ; si l'on diminue la capacité, le minimum de la courbe I est moins accentué et se déplace vers les pressions supérieures.

Pour des temps de l'ordre de la microseconde, le principal facteur de désionisation semble être le rayonnement. On pourrait donc espérer déduire la durée de vie des ions des expériences décrites, tout au moins quand la période de relaxation limite τ_l n'est pas trop élevée. En effet, la transition a lieu quand la résistance du circuit de décharge, au moment où éclate la décharge, est égale à la résistance critique de ce circuit; il suffit donc d'opérer, par exemple, avec deux résistances de charge R différentes, le circuit de décharge restant le même dans les deux cas; I étant l'intensité maximale, proportionnelle à la concentration ionique, on obtient alors des courbes $I = f(E)$ et $\tau = \varphi(E)$ analogues à celles de la figure 1, les courbes (I) et (τ) tendant vers des valeurs limites différentes dans les deux cas, et l'on écrit que les concentrations ioniques au bout des temps limites τ_1 et τ_2 sont égales. La méthode suppose, toutefois, qu'il n'y a pas réionisation partielle par des prédécharges; or, nous avons observé dans certains cas de telles prédécharges à l'oscillographe en regardant la tension aux bornes des électrodes en régime de luminescence; ne voyant pas la décharge de transition puisqu'elle est unique, on ne peut savoir ce qui se passe dans ce cas limite. Nous avons cependant calculé de cette façon la durée de vie des ions dans le cas d'hélium entre électrodes d'argent; elle est de 10^{-7} s vers 7 kg/cm² de pression et semble diminuer vers 10 kg/cm²; ces valeurs sont d'un ordre de grandeur acceptable.

(*) Séance du 10 juillet 1961.

(1) H. PLESSE, *Ann. Phys.*, 22, 1935, p. 473.

(2) M. L. SKOLMICK et H. R. PUCKETT, *J. Appl. Phys.*, 26, n° 1, 1955, p. 74-79.

(3) Y. LEYCURAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1005.

ÉLECTRICITÉ. — *Mise en évidence et mesure d'un effet de température sur le potentiel de sortie du potassium.* Note de MM. **Roger Garron** et **Daniel Testard**, transmise par M. Louis Néel.

Nous nous sommes proposés d'étudier la variation, en fonction de la température, du potentiel de sortie du potassium. Une telle étude a déjà été faite pour d'autres métaux, en utilisant deux méthodes différentes.

La première est basée sur les mesures de potentiel de contact entre deux métaux pour différentes températures de l'un d'entre eux; on peut citer les résultats de Davison ([1]) sur le tungstène thorié, de Langmuir ([2]) et Potter ([3]) sur le tungstène.

La seconde utilise la courbe de sensibilité spectrale du métal; la variation du potentiel de sortie avec la température intervient dans la sensibilité photoélectrique, bien qu'avec une influence faible par rapport à celle de la variation d'énergie des électrons libres du métal. L'application des équations de Fowler ([4]) et Du Bridge ([5]) permet, à partir de cette courbe, et indépendamment de l'énergie des électrons du métal, de déterminer le seuil photoélectrique de façon précise, et par suite, le potentiel de sortie. Cette méthode a été utilisée par Cashman et Jaminson ([6]) pour le baryum et par Cardwell pour le tantale ([7]).

Nous l'avons nous-mêmes appliquée à une cathode au potassium. Mais à l'opposé des auteurs précédents, nous avons porté la cellule à des températures inférieures à la température ordinaire et ceci pour deux raisons : la première, attachée au métal lui-même, interdit de dépasser 63°C, température de fusion du potassium; la seconde, d'un ordre plus général réside dans le fait qu'à basse température, le courant d'origine thermoionique étant plus faible, la sensibilité de la méthode est accrue.

Les courbes de sensibilité spectrale ont été tracées en mesurant respectivement les courants de cellule et les flux lumineux qui les produisent, ces derniers étant déterminés en unités énergétiques au moyen d'une pile thermoélectrique.

Pour obtenir une basse température et en assurer la stabilité, nous avons réalisé un cryostat métallique dans lequel le refroidissement est assuré au moyen de glace carbonique. Un bloc de cette substance, taillé aux dimensions convenables est inséré dans le cryostat et appliqué contre la cathode, au moyen d'un ressort qui assure un contact permanent malgré la variation de volume résultant de la sublimation. Un vide suffisant est maintenu dans le cryostat de manière à éviter les condensations de vapeurs sur la cellule et les connexions, ce qui altérerait la transparence des parois aussi bien que l'isolement électrique. Cet appareil assure la constance de la température aux environs de 206°K à un degré près pendant la durée de chaque expérience.

A basse température, nous avons ainsi obtenu par moyenne entre plusieurs mesures, la valeur du potentiel de sortie suivante :

$$\Phi = 2,177 \pm 0,004\ \text{V}; \qquad T = 206^{\circ}\text{K}.$$

Une autre série d'expériences faites aux environs de 300°K, nous a donné un résultat notablement plus fort, en bon accord d'ailleurs avec la valeur habituellement admise :

$$\Phi = 2,217 \pm 0,004\ \text{V}; \qquad T = 300^{\circ}\text{K}.$$

Ces deux résultats permettent de calculer une valeur moyenne du coefficient de température entre 200 et 300°K :

$$\alpha = 0,40 \pm 0,08.10^{-3}\ \text{V}/^{\circ}\text{K}.$$

Nous espérons les compléter par une étude du potentiel de sortie à la température de l'azote liquide.

(1) DAVISON, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 299.
(2) LANGMUIR, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 428.
(3) POTTER, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 623.
(4) FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.
(5) DU BRIDGE, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 108.
(6) CASHMAN et JAMINSON, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 624.
(7) CARDWELL, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 628.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

MAGNÉTISME. — *Interprétation de la variation de susceptibilité magnétique du gallate de néodyme entre 20 et 300°K.* Note (*) de M. **Jean Thomas**, transmise par M. Louis Néel.

La théorie du champ cristallin permet d'interpréter la variation de la susceptibilité magnétique du gallate de néodyme entre 180 et 300°K en supposant que l'environnement de l'ion Nd^{+++} possède la symétrie cubique. En dessous de 180°K il faut tenir compte de la symétrie réelle, la perturbation ainsi apportée ayant un effet important.

Si l'on adopte la représentation χT en fonction de T, la courbe expérimentale (1) représentant la variation de la susceptibilité magnétique avec la température comporte deux parties rectilignes se raccordant entre elles entre 100 et 180°K.

Entre 180 et 300°K la constante de Curie est de $1{,}03 \pm 0{,}02$ et le paramagnétisme constant $0{,}11.10^{-2}$. Il est naturel d'admettre que le champ cristallin crée un effet de blocage. L'environnement de l'ion Nd^{+++} possède une symétrie orthorhombique, grossièrement cubique. On sait que la décomposition de la $\mathcal{D}_{9/2}$ par le groupe du cube donne $\Gamma_6 + 2\,\Gamma_8$ et dans le cas d'un environnement à symétrie cubique, le niveau fondamental $^4I_{9/2}$ du néodyme est décomposé en un doublet et deux quadruplets, l'un de ces derniers étant le sous-niveau fondamental. Si l'on admet qu'il est seul peuplé, le calcul donne pour la constante de Curie $C = 1{,}18$, comparable à la valeur expérimentale citée plus haut, alors que pour l'ion libre elle est 1,65. Compte tenu des approximations faites on peut estimer que l'hypothèse de l'environnement cubique représente bien les faits expérimentaux pour une température supérieure à 180°K.

Le paramagnétisme constant calculé dans cette hypothèse est $1{,}2/\Delta E$, ΔE étant l'amplitude totale de la décomposition du niveau due au champ cristallin exprimé en degrés Kelvin. En comparant avec l'expérience, on trouve $\Delta E = 1100°K$.

En dessous de 180°K un deuxième blocage apparaît avec une nouvelle constante de Curie $C = 0{,}6$ et un nouveau paramagnétisme constant $\alpha = 0{,}55.10^{-2}$. Il est évidemment dû à la décomposition du sous-niveau Γ_8 par l'écart à la symétrie cubique du champ cristallin. Pour l'interpréter, il est nécessaire d'écrire en détail l'hamiltonien du champ cristallin :

$$\mathrm{H} = \mathrm{A}\left\{ t[\mathrm{Y}_0^2 + \mathrm{K}(\mathrm{Y}_2^2 + \mathrm{Y}_{-2}^2)] + \left[\mathrm{Y}_0^4 + k\sqrt{\frac{5}{14}}(\mathrm{Y}_4^4 + \mathrm{Y}_{-4}^4)\right] + s\left[\mathrm{Y}_0^6 + k'\sqrt{\frac{7}{2}}(\mathrm{Y}_4^6 + \mathrm{Y}_{-4}^6)\right]\right\}.$$

A est une constante mal déterminée où intervient en particulier la valeur moyenne de la quatrième puissance $\bar{r}^4$ du rayon de la couche $4f$. A est égal à $\Delta E/380$ environ.

t et s sont des paramètres où interviennent respectivement $\bar{r}^2/\bar{r}^4$ et $\bar{r}^6/\bar{r}^4$. On peut les considérer comme facteur de petites perturbations, la petitesse de t provenant de ce qu'il contient en facteur une fonction des paramètres cristallographiques qui serait nulle en « approximation cubique », et qui est d'ailleurs, elle aussi, mal déterminée pour les mêmes raisons que K.

s peut être considéré comme négligeable, K fait intervenir des paramètres cristallographiques, mais ne pourrait se déterminer à partir de ceux-ci que si leurs mesures étaient faites avec une précision inaccessible actuellement (10^{-4}). k et k' sont égaux à 1 si l'on fait l'approximation du voisinage à symétrie cubique, et à 0,78 et 0,88 respectivement si l'on tient compte de la disposition réelle de l'environnement.

Si l'on néglige $t\,Y^2$ on trouve que le quadruplet Γ_8 est décomposé en deux doublets de Kramers, mais l'amplitude de cette décomposition est beaucoup trop faible pour interpréter le paramagnétisme constant aux très basses températures.

On est donc amené à considérer que le terme $K\,t\,(Y_2^2 + Y_{-2}^2)$ de l'hamiltonien provoque un mélange des deux doublets. En faisant varier le coefficient de mélange on trouve que la constante de Curie théorique varie de 0,7 à 0,6, ce qui est un bon accord avec l'expérience. En ajustant les valeurs des coefficients de mélange et de t ou, ce qui revient au même de K et de t, on peut donner à la différence d'énergie entre les deux doublets une valeur comprise entre 150 et 200°K qui interprète bien les résultats expérimentaux et les valeurs de K et de t ainsi choisies sont comparables, en ordre de grandeur à celles qu'on trouve en remplaçant dans leur expression $\bar{r}^2/\bar{r}^4$ par les valeurs trouvées pour le gallate d'ytterbium (²).

L'importance des termes du deuxième ordre dans l'hamiltonien est à rapprocher des résultats obtenus par Wolf (³) sur les différences de comportement du gallate et de l'aluminate d'erbium, différence qui ne peut s'interpréter que par l'importance des termes variant d'un grenat à l'autre, c'est-à-dire des termes qui sont nuls dans l'approximation du voisinage à symétrie cubique.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(¹) Duclos, *Thèse.*

(²) Y. Ayant et J. Thomas, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2688.

(³) M. Ball, G. Garton, M. J. M. Leask et W. P. Wolf, *J. App. Phys.*, Sup. vol. 32, n° 3, mars 1961, p. 267 6 S-2695 S.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Lacunes de cristallisation et cavités de corrosion secondaires du quartz.* Note (*) de MM. **Georges Deicha** et **Claude Sella**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La recherche des inclusions fluides des minéraux et des roches [1] oblige métallogénistes et pétrographes à recourir aux grossissements les plus forts du microscope ordinaire. Le nombre des inclusions visibles dans ces conditions se chiffre parfois, en particulier dans les gangues siliceuses des filons métallifères [2] et dans les feldspaths des granites, en millions d'unités au millimètre cube. Dans de tels cas il s'agit de gouttes submicroscopiques de solutions minérales. Leur nature peut être reconnue grâce à la présence dans chacune de ces gouttes d'une bulle : pour être plus petite encore, cette bulle est identifiée comme telle en fond noir, grâce à l'agitation qui l'anime à l'intérieur de la cavité dont elle est prisonnière.

Le microscope optique ne permet cependant pas de connaître la morphologie de ces cavités submicroscopiques. Il était donc intéressant de faire appel au microscope électronique pour préciser également les dimensions et la répartition des inclusions. Nous avons transposé dans le cas du quartz les techniques de répliques et d'empreintes mises au point pour une étude des surfaces de fractures de verre [3].

Les observations sont faites sur une surface de fracture fraîche. En raison du relief considérable de ces fractures nous avons utilisé la méthode de la double empreinte : on effectue d'abord une première empreinte plastique de la surface au moyen d'un polymère convenable. Les meilleurs résultats ont été obtenus en appliquant sur la surface à étudier un film d'acétylcellulose (Bioden R. F. A.) préalablement gonflé dans l'acétone. Après séchage, cette empreinte se détache facilement de l'échantillon. Elle est alors utilisée à la préparation de la réplique définitive. A cet effet, la première empreinte est recouverte d'un film de carbone par évaporation sous vide et ombrée simultanément au platine. Il suffit alors de dissoudre l'acétylcellulose dans l'acétone et de recueillir le film de carbone ombré qui constitue une réplique fidèle et contrastée de la surface de l'échantillon. Ces répliques sont examinées au microscope électronique, leur résolution est de l'ordre de 50 Å.

Pour cette première étude nous avons choisi un échantillon de quartz filonien laiteux stérile, prélevé lors des travaux de l'aménagement hydroélectrique de la Maggia (Tessin) dans la galerie de Cavergno. La visite de ces chantiers avait été faite sur l'instigation du regretté Maurice Lugeon, et sous la conduite de M. Lichti, géologue des Maggiawerke (Locarno). Parmi la centaine d'échantillons prélevés alors, celui qui a été utilisé a semblé assez représentatif. Il offre l'avantage de présenter une densité

variable de lacunes primaires de cristallisation et des cassures secondaires recimentées peu nombreuses mais d'une parfaite netteté, soulignée d'inclusions aqueuses dont les dimensions se placent à la limite des possibilités de résolution sous le microscope ordinaire. Les observations en fond noir nous avaient fait pressentir que la densité de ces cavités était exceptionnellement grande. On pouvait espérer que le microscope électronique permettrait une évaluation de la densité de ces cavités de corrosion secondaires par unité de surface de la cassure. Les observations en fond noir ne donnent pas d'estimation valable dans le cas d'inclusions trop rapprochées.



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Lacunes primaires de cristallisation dans quartz de Cavergno (Tessin).
Fig. 2. — Cavités secondaires de corrosion alignées dans quartz de Cavergno (Tessin).

Dans un souci de rattacher les résultats de l'examen microscopique ordinaire à ceux fournis par le microscope électronique, la vingtaine de photographies prises sur cet échantillon a été échelonnée à des grandissements allant de 5 000 à 25 000 fois.

Les détails enregistrés sur ces documents sont assez variés. Nous laisserons de côté, dans la présente Note, ce qui se rapporte aux aspects des surfaces de cassure, plus ou moins nettement influencés par la structure cristalline, pour ne considérer que les cavités. Celles-ci apparaissent sur toutes les photographies. Divers comptages ont montré que le nombre des cavités rapportées au millimètre cube pouvait, dans des portions restreintes, dépasser nettement le milliard. La première photographie (*fig.* 1) nous

montre une vingtaine de cavités primaires à des distances moyennes de l'ordre du demi-micron. On notera sur ce document la similitude des formes des cavités et leur orientation semblable. Ce sont là des propriétés qui ont été souvent notées pour les grandes inclusions d'un même cristal de quartz tant pour les lacunes primaires de cristallisation que pour les figures de corrosion secondaires jalonnant les fractures. Ces dernières sont relativement rares dans l'échantillon étudié. La seconde photographie (*fig.* 2) en est cependant un bel exemple. La cassure apparaît ici avec une rectilignité parfaite, l'intervalle moyen entre les cavités secondaires est nettement plus petit que celui qui sépare les cavités primaires disséminées irrégulièrement sur toute la surface de l'image.

Les noms de deux géologues alpins ont été mentionnés au sujet de l'origine de nos échantillons récoltés en 1953. C'est grâce aux encouragements amicaux de F. Ellenberger et à l'initiative de J. P. Carron, que la présente étude n'a pas été différée davantage. Les examens au microscope électronique ont été réalisés avec la collaboration technique de Mlle D. Chaperot. A côté de la portée générale des résultats acquis il est permis de souligner leur intérêt du point de vue de l'étude minéralogique des « fentes alpines », plus localement de celles de la Suisse. Le canton du Tessin tient, à cet égard, une place exceptionnelle, grâce en particulier aux travaux de C. Taddei (4). Les nombreux échantillons communiqués par lui ont guidé le choix du présent exemple. Des quartz d'autres provenances font actuellement l'objet de recherches semblables. Les premiers résultats montrent l'intérêt de la microscopie électronique pour l'examen des lacunes de cristallisation, des cavités de corrosion et des pores intergranulaires, ainsi que pour l'étude des phénomènes qui y sont liés dans les minéraux et les roches.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. Deicha, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson et Cie, Paris, 1955, *voir* en particulier p. 12.

(2) P. Comte et G. Deicha, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 614.

(3) M. Navez, C. Sella, H. Gervais, J.-J. Trillat, *Le vide*, n° 93, 1961, p. 91; M. Navez et C. Sella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4325, ainsi que *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, vol. I, 1960, p. 507.

(4) C. Taddei, *Dalle Alpi Lepontini al Ceneri*, Istituto ed. Ticinese, Bellinzona, 1937.

(*Laboratoire de Microscopie électronique, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Géologie appliquée, Sorbonne, Paris.*)

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre visible de la molécule* AuBa.
Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de bandes Au Ba, obtenu au four de King, a été photographié et en grande partie classé. Pour les deux systèmes principaux, l'état inférieur est le même. Le calcul des énergies des produits de dissociation ne permet aucune conclusion sur leur état.

1. La méthode utilisée pour l'obtention des spectres est tout à fait analogue à celle qui a été décrite dans une Note précédente concernant la molécule AuCa ([1]). Cependant, je n'ai pu encore reprendre avec le réseau Bausch et Lomb ces spectres, photographiés en 1959 avec un spectrographe à réseau de Rowland, deux fois moins dispersif et nettement moins lumineux; il ne s'agit donc que d'un premier classement, et il y aura lieu de préciser, par la suite, certains chiffres ou certaines particularités.

Quel qu'en soit le fournisseur, et même réputé pur, le baryum métallique contient toujours un peu de fluor. Cette impureté se manifeste par les bandes vertes très intenses, dégradées vers le rouge, du système C de BaF. Cependant, le chauffage prolongé vers 1800°C d'un alliage or-baryum riche en or fait disparaître à peu près complètement le fluor par distillation, tout en conservant le spectre de AuBa.

Même pauvre en baryum, l'alliage fondu mouille le charbon; pour éviter qu'il ne se répande dans tout le four, on peut le loger dans une petite cavité, creusée dans la paroi à l'aide d'une fraise de dentiste.

2. Vers 2 000°C, le spectre attribué à AuBa se compose de deux systèmes principaux de bandes, dégradées dans l'ensemble vers les courtes longueurs d'onde : le système A s'étend dans l'extrême rouge et le proche infrarouge entre 6 700 et 8 200 Å; le système B dans le bleu vert entre 4 470 et 4 770 Å. Entre deux on observe, surtout si l'on pousse un peu la température, le système A de Au_2.

Nous indiquons pour chaque système la longueur d'onde dans l'air λ' et le nombre d'ondes n de la tête 0-0. Nous donnons, de plus, les valeurs de v' et v'' pour les bandes qui ont été classées; la lettre C indique que la tête, bien nette, a été pointée sur le négatif avec une précision de quelques centièmes d'angströms à l'aide d'un comparateur à deux microscopes. Les autres mesures ont été relevées sur un positif très agrandi. Un point d'interrogation signifie un classement peu satisfaisant. Les structures de rotation, parfois visibles, n'ont pas été analysées.

3. Le système A, qui fait l'objet du tableau I, ne semble pas comporter de branches Q. Les nombres d'ondes des têtes se représentent avec une très bonne précision (quelques dixièmes de cm^{-1} en général) par la formule

$$n = 12\,651,0 + 157,8\,v' - 0,30\,v'^2 - (128,6\,v'' - 0,18\,v''^2).$$

Tableau I.

Système A *de* AuBa (valeurs v'/v'').

Bande (0-0) : $\lambda' - 7\,902,1$; $n = 12\,651,4$.

(11- 5);	(10- 4);	(9-3);	(8-2);	(7-1)?;			
(10- 5)C;	(9- 4);	(8-3);	(7-2)C;	(6-1)C;	(5-0);		
(9- 5);	........;	(7-3);	(6-2)C;	(5-1)C;	(4-0)C;		
(9- 6)C;	(8- 5)?;	(7-4);	(6-3);	(5-2);	(4-1);	(3-0)C;	
(7- 5);	(6- 4);	.....;	(2-0)C;	.....;			
(8- 7);	........;	(6-5);	(5-4);	(4-3)C;.	(3-2);	........:	(1-0)C;
(6- 6);	(5- 5);	.....;	(2-2);	(1-1)C;	(0-0):	........:	
(9-10);	(8- 9);	(7-8)?;	.....;	(3-4);	(2-3);	........:	(0,1);
(9-11);	(8-10)?;	(7-9);	.....;	(4-6);	(3-5);	........:	(0-2);
(7-10);	(6- 9);	(5-8);	.....;	(1-4);	(0,3)C;	........:	(4-8).

Remarques. — L'observation de (5-3); (4-2); (3-1); ...; (7-6) est rendue impossible par la proximité des raies du potassium. La photographie ne se prolonge pas vers le rouge au-delà de (4-8) mais d'autres bandes sont probables vers le rouge extrême.

Entre 6 700 et 7 400 Å (donc recouvrant partiellement le système A), on relève d'autres têtes et d'autres séquences; tout porte à croire qu'elles appartiennent au spectre de AuBa, et le classement incertain qu'on en peut faire semble indiquer que l'état inférieur de ce système A' est le même que celui du système A. Les têtes les plus nettes et les mieux contrastées sont

λ.	n.	
7 144,6................	13 992,3	
7 223,0................	13 841,0	(C)
7 303,16...............	13 688,0	(C)

Ces transitions aboutissent probablement toutes trois au niveau inférieur 0; la distance entre niveaux supérieurs serait donc un peu plus de 152 cm^{-1}; mais en raison de l'enchevêtrement des spectres, on ne peut classer complètement ce système A'.

Tableau II.

Système B *de* AuBa (valeurs v'/v'').

Bandes (0-0) : $\lambda' = 4\,584,187$; $n = 21\,808,04$.

(6- 2);	........;	(6- 3);	(5-2)?;	......;	(3-0);	........;	(5-3)?;	.....;	(3-1);	(2-0): ..
(3- 2);	....	(1- 0)C;	.......:	(6-6)?;	....	(0-0)C..	........:			
(6- 7);	........;	(4- 5);	......;	(1-2);	(0-1)C;	........;	(3-5);	(2-4);	(1-3);	(0-2); ..
(7-10)?;	........:	(4- 7);	(3-6);	(2-5);	(1-4);	....				
(7-11);	........;	(5- 9)?;	(4-8);	(3-7);	(2-6);	....				
(7-12);	(6-11)?;	(5-10)?;	(4-9)?;	(3-8);	. .:					

Remarques. — L'observation de(3-4); (3-3) est gênée par 4 607,32 du strontium au-delà de (3-8) on dev les deux séquences suivantes, mais pâles et floues.

Le système B est classé dans le tableau II. Il s'agit d'une série de séquences aux têtes très serrées, d'un aspect analogue à celui du spectre A de AuCa. On n'observe pas de tête double; par contre, là où se produisent des inversions de dégradé (tail bands) la bande est très étroite, semblable parfois à une raie, ce qui conduit à admettre qu'on a classé des têtes Q, les têtes P ou R échappant à l'observation.

La dispersion restant faible en nombres d'ondes, beaucoup de mesures sont entachées d'une erreur de plus de 1 cm^{-1}. Il est à peu près certain pourtant que l'état inférieur est le même que celui du système A, les nombres d'ondes des têtes étant correctement représentés par la formule

$$n = 21\,808 + 137\,v' - 0,5\,v'^2 - (128,6\,v'' - 0,18\,v''^2).$$

4. Le tableau III rassemble les valeurs d'équilibre T_e, ω_e, $\omega_e x_e$ pour les trois états trouvés; on y a ajouté l'énergie de dissociation, obtenue par extrapolation des formules et mesurée à partir du niveau le plus bas de l'état correspondant (colonne D_1); enfin la différence entre les énergies des produits dissociés des états A et B respectivement, et de l'état X (colonne D_2).

TABLEAU III.

État.	T_e.	ω_e.	$\omega_e x_e$.	D_1.	D_2.
B..........	21 803,7	137,5	0,5	9400	8200
A..........	12 636,4	158,1	0,30	20 800	10400
X..........	0	128,8	0,18	23 000	0

Si, comme il est très probable, les produits de dissociation de l'état X sont des atomes au niveau d'énergie le plus bas, il semble que, pour les autres états, l'un des atomes et un seul soit à un des premiers niveaux excités. L'imprécision de l'extrapolation ne permet malheureusement de rien conclure de plus, la distance de ces premiers niveaux est pour l'or, 9161 cm^{-1}, et pour le baryum, 9 034, 9 215 et 9 596,4 cm^{-1}.

On ne peut que constater une concordance satisfaisante des ordres de grandeur.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. SCHILTZ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1750.

(Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres de vibration et structures des sulfocyanures de magnésium* Mg $(SCN)_2 . 4 H_2O$ *et de calcium* Ca $(SCN)_2 . 3 H_2O$. Note de M. **André Tramer**, transmise par M. Auguste Rousset.

Sulfocyanure de magnésium Mg $(SCN)_2 . 4 H_2O$. — Ce sel cristallise dans des solutions aqueuses, en forme des plaques rectangulaires, la normale au plan des axes optiques étant perpendiculaire à la grande face. Les cristaux ont une symétrie orthorhombique, mais leur structure est inconnue.

Le cristal est biaxe négatif. Les indices mesurés par la méthode du prisme sont : $n_X = 1{,}492$; $n_Y = 1{,}572$; $n_Z = 1{,}637$. Les valeurs des polarisabilités correspondent à une orientation des ions SCN^- semblable à celle de KSCN; tous les ions sont perpendiculaires à OX et forment entre eux des angles de 73° environ.

Les fréquences des raies de vibration ($\nu_1 = 2126$ et 2137 cm^{-1}; $\nu_3 = 781$ et 788 cm^{-1}) sont celles des « ponts » SCN entre les ions Mg^{++}. Cette interprétation est confirmée par la comparaison avec le spectre de la solution aqueuse ou acétonique, où $\nu_1 = 2\,090$ indique l'existence des liaisons isothiocyanates; une différence de fréquences si importante s'explique par la formation des liaisons thiocyanates pendant la cristallisation. Cette structure s'accorde pourtant mal avec la formule du composé et le nombre de coordination de Mg^{++}, ordinairement égal à 6. Il est possible, que seules 2 mol d'eau soient liées directement à l'ion de magnésium (entouré par deux atomes N et deux atomes S de quatre ions SCN), les deux autres étant liées aux ions SCN^-.

L'état de polarisation des raies s'accorde bien avec l'hypothèse de la structure composée de couches d'ions SCN tous perpendiculaires à OX. La bande faible et très fine à $2\,142$ cm^{-1} du spectre infrarouge polarisé suivant OX correspond probablement à la vibration presque longitudinale de ν_1 [1] (*fig.*).

Le couplage des vibrations internes des SCN est apparemment fort. Les fréquences ν_3 en infrarouge et en Raman ne coïncident pas. Il en est de même pour ν_1, où le doublet $2\,126 + 2\,137$ du spectre Raman correspond à la bande $\nu \simeq 2\,131$ du spectre infrarouge. On pourrait donc supposer l'existence d'un centre de symétrie. D'autre part, l'état de polarisation du doublet ν_1 en Raman s'accorde bien avec celui d'un ensemble de deux ions SCN qui se transforment l'un dans l'autre par une réflexion sur un miroir YZ ou une rotation autour d'un axe d'ordre deux, coïncidant avec OY ou OZ. La structure de la raie ν_1 est très proche des cas de NH_4SCN et Ba $(SCN)_2 . 2 H_2O$.

Spectre Raman de $Mg(SCN)_2 . 4H_2O$.

ν.	I.	Élément du tenseur.	Attribution.
64	f	ε_{XZ}	
71	m	$\varepsilon_{XY} > \varepsilon_{ii}$	–
88	f	$\varepsilon_{XY} > \varepsilon_{YZ}$	–
97	tf	ε_{ii} ?	–
126	m	ε_{XZ}, ε_{ii}	–
196	tf	ε_{YZ} ?	–
217	tf	ε_{YY} ?	–
316 ?	tf	ε_{ZZ} ?	–
781	f	ε_{ii}	ν_3
2 126	F	ε_{YY}, ε_{ZZ}	ν_1 (s)
2 137	F	ε_{YZ}	ν_1 (as)
3 315	f	?	–
3 360	m	ε_{YY}, ε_{XY}	–
3 410	m	ε_{XX}, ε_{YY}	ν_1 et $\nu_3 (H_2O)$
3 510	tf	ZZ ?	–

Spectre infrarouge.

ν.	p_X.	p_Y.	p_Z.	Attribution.
790	tf	m	m	ν_3
940	tf	m	aF	$2 \nu_2$
1 642	F	F	aF	$\nu_2 (H_2O)$
1 850	tf	f	tf	(H_2O)
2 081	–	m	aF	$\nu_1 (SC^{13}N)$
2 130	–	tF	tF	ν_1
2 142	m	–	–	ν_1 (longitudinal)
2 176	f	–	–	–
2 195	tf	–	–	–
2 240	f	f	af	–
2 280	tf	af	m	–
2 460	f	m	F	$\nu_1 + \nu_{Mg\text{-}N}$
2 591	aF	–	–	$\nu_1 + \nu_{2a}$
2 594	–	m	f	$\nu_1 + \nu_{2b}$
2 920	f	aF	F	$\nu_1 + \nu_3$
3 200-3 400	tF	F	F	ν_1 et $\nu_3 (H_2O)$
3 520	tF	F	F	ν_1 et $\nu_3 (H_2O)$
3 920	f	f	f	(H_2O)

La levée de la dégénérescence de ν_2 est à peine visible : la bande $2 \nu_2 = 940 \text{ cm}^{-1}$ est simple, bien que sa largeur soit sensiblement augmentée; les fréquences de $\nu_1 + \nu_2$ polarisées suivant OX et OZ sont légèrement différentes. Les valeurs de ν_{2a} et ν_{2b} (directement inobservables à cause de l'absorption de l'eau) seraient proches de 470 cm^{-1} et leur dédoublement serait d'ordre de 3 à 4 cm^{-1}.

D'autre part, une forte bande infrarouge à $2\,460 \text{ cm}^{-1}$ correspondant sans doute à la combinaison $\nu_1 + \nu_{Mg\text{-}N} = 2\,130 + 330$, est polarisée de la même façon que ν_1 et ν_3 ($p_Z > p_Y \geqslant p_X$).

Ces deux observations suggèrent que la structure de l'ensemble Mg—NCS—Mg est presque linéaire ou que la liaison Mg—S est suffisamment faible pour ne pas perturber sensiblement les vibrations de déformation de l'ion SCN^-.

Sulfocyanure de calcium $Ca(SCN)_2\,3\,H_2O$. — La structure cristalline de ce composé est inconnue, mais sa forme extérieure et ses propriétés optiques (uniaxe négatif d'une faible biréfringence, $n_Z = 1{,}62$, $n_X = n_Y = 1{,}61$) montrent qu'elle ne ressemble guère à celles de $Ba(SCN)_2\,2\,H_2O$ ou $Mg(SCN)_2.4\,H_2O$. La distribution des orientations des ions SCN est presque isotrope (d'après la biréfringence et le spectre Raman).



Le corps est très hygroscopique et fond dans son eau de cristallisation à la température de 45°C environ. Nous avons pu déterminer seulement la fréquence $\nu_1 = 2\,116\ \text{cm}^{-1}$ du spectre Raman du monocristal à — 10°C et les fréquences infrarouges $\nu_3 = 780\ \text{cm}^{-1}$ et $2\,\nu_2 = 940\ \text{cm}^{-1}$ (dans la couche polycristalline obtenue par refroidissement du sel fondu entre deux lames de NaCl).

Les fréquences indiquent le même type de liaisons que dans le cas du sel de magnésium : « ponts » SCN, avec des liaisons un peu plus faibles.

(1) J.-P. Mathieu, H. Poulet et A. Tramer, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 699.

(*Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance magnétique nucléaire des noyaux de fer 57 dans les champs locaux du grenat de fer et dysprosium.* Note (*) de MM. **Le Dang Khoi** et **Maurice Buyle-Bodin**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance nucléaire du fer dans chacun des sites *a* et *d* du grenat de dysprosium et de fer a été observée à température ordinaire. En refroidissant l'échantillon, ces raies disparaissent en liaison avec l'approche du point de compensation. Le même phénomène s'observe avec le grenat de fer et terbium.

Les champs magnétiques au voisinage des noyaux de fer dans les grenats de fer-yttrium et de fer-dysprosium sont connus par l'intermédiaire du spectre Mössbauer de ces corps [1]. Cette étude montre qu'à 5 % près environ, les champs magnétiques auxquels sont soumis les noyaux de fer dans chacun de ces grenats sont identiques :

à 85°K : $(4,6 \pm 0,2).10^5$ Oe pour le site *d*,
$(5,4 \pm 0,2).10^5$ Oe pour le site *a*;
à 300°K : $(3,95 \pm 0,15).10^5$ Oe pour le site *d*,
$(4,85 \pm 0,2).10^5$ Oe pour le site *a*.

Les travaux de Robert [2] sur la résonance nucléaire magnétique des noyaux de fer dans le grenat Fe-Y concordent avec ces prévisions et nous rappelons ici les fréquences de résonance :

à 85°K : 75,4 MHz (site *a*), 64,7 MHz (site *d*);
à 300°K : 67,4 MHz (site *a*), 54,2 MHz (site *d*).

En cherchant, au voisinage de ces fréquences, à déceler les résonances du fer dans le grenat Fe-Dy, nous pensions donc montrer l'influence des ions fortement paramagnétiques Dy du sous-réseau *c* sur l'aimantation spontanée des sous-réseaux *a* et *d* du fer grâce à la précision remarquable des mesures de fréquence.

Cette étude a été entreprise à l'aide d'un oscillateur autodyne, sur des échantillons préparés au Centre d'Études nucléaires de Grenoble, en opérant naturellement à très bas niveau d'énergie radiofréquence pour éviter la saturation des résonances.

Les raies ont été observées aussi bien sur oscillographe avec un balayage de fréquence large que sur enregistrement après détection synchrone avec balayage étroit de fréquence. Enfin, à toute température, l'observation aisée des résonances nucléaires du fer dans le grenat Fe-Y nous assurait des conditions de sensibilité correcte de l'appareillage.

Le premier résultat à signaler est l'impossibilité d'observer une résonance quelconque dans le grenat Fe-Dy à température inférieure à — 20°C, alors que c'est à basse température que se manifestent les meilleusr signaux pour le grenat Fe-Y. Nous reviendrons sur ce point.

Au-dessus de — 20°C, on obtient, pour le grenat Fe-Dy, deux raies de

résonance du fer chacune à fréquence à peine supérieure à la fréquence correspondante pour le grenat Fe-Y. Par comparaison, à plusieurs températures, on a pu mesurer l'écart entre les fréquences des raies correspondantes pour chacun des grenats : pour le site *d* cet écart passe de 240 kHz (— 4°C) à 300 kHz (60°C) alors que pour le site *a* il n'excède jamais 50 kHz dans le même intervalle de température.

Ces mesures montrent que l'introduction des ions Dy sur le sous-réseau *c* renforce bien, comme prévu, l'aimantation spontanée des sous-réseaux du fer mais si peu, qu'à 5 °/₀₀ près, on peut aussi dire qu'elle confirme les résultats de Pauthenet ([3]) qui considère l'aimantation des sous-réseaux fer comme indépendante de l'occupation des sites *c*.

Mais si l'influence des ions Dy est négligeable sur l'aimantation des sous-réseaux fer (donc sur les fréquences de résonance) elle est, on le sait par les études de résonance ferrimagnétique ([4]), très importante pour provoquer les fluctuations de cette aimantation et en assurer le processus de relaxation. En effet, les ions de terre rare couplés faiblement entre eux et fortement aux sous-réseaux du fer montrent ([3]) un comportement « paramagnétique » dans les champs créés par les sous-réseaux *a* et *d*. Il est donc normal de trouver dans le grenat Fe-Dy pour les raies de résonances des noyaux de fer des largeurs de 90 kHz (site *a*) et 50 kHz (site *d*) supérieures à celles qu'on observe dans le grenat Fe-Y : 35 kHz (site *a*) et 10 kHz (site *d*). Il suffit de rappeler que dans les résonances ferrimagnétiques les largeurs de raie H varient de quelques œrsteds à plusieurs centaines d'œrsteds lorsqu'on passe du grenat Fe-Y aux grenats de fer et terres rares ([4]). Or, ces expériences mettent en jeu l'ensemble des sous-réseaux (*a*, *d*) et *c* alors que nous n'accédons qu'aux noyaux de fer à l'intérieur des seuls sous-réseaux *a* et *d* constituant un ensemble particulièrement bien lié et formant écran aux fluctuations importantes du sous-réseau *c*.

Les mêmes expériences de résonances ferrimagnétiques ([4]) montrent aussi comme fréquente dans les grenats de fer et terre rare une variation de la largeur de raie en T^{-1} entre 100 °K (environ) et la température de Curie (550°K environ), ce qui pourrait expliquer que nous n'observions pas de résonance à 77 et à 20°K où les largeurs, supposées de l'ordre de 300 et 150 kHz, seraient trop importantes pour des raies aussi faibles. Cependant, ceci ne justifie nullement la diminution régulière de l'intensité des résonances depuis 0°C jusqu'à leur disparition vers — 20°C sans élargissement apparent.

Pour expliquer phénoménologiquement cette disparition, nous pensons devoir faire appel à l'existence d'une température de compensation à — 53°C dans le grenat Fe-Dy. On connaît par ailleurs les anomalies de la résonance ferrimagnétique autour du point de compensation ([5]), ([6]) et l'existence au voisinage de ce point d'une forte augmentation du champ coercitif ([7]) due à une diminution importante de la mobilité des parois

de Bloch. Or les résonances nucléaires magnétiques dans les matériaux ferro- et ferrimagnétiques ne sont possibles que grâce aux déplacements des parois sous l'action du champ radiofréquence ([8]). C'est pourquoi, selon une suggestion de L. Néel, nous proposons d'attribuer la disparition des résonances nucléaires du fer dans le grenat Fe-Dy au blocage progressif des parois à l'approche du point de compensation dû à ce que la substance acquiert les propriétés d'un simple antiferromagnétique.

De plus, les mesures que nous avons aussi fait sur les résonances des noyaux de fer 57 dans le grenat de fer et terbium ont donné des résultats en tous points semblables à ceux que nous avons exposés à propos du grenat Fe-Dy, tant en ce qui concerne les fréquences des résonances que la disparition de celles-ci à froid. Leur détail fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) R. Bauminger, S. G. Cohen, A. Marinov et S. Ofer, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 743.
([2]) C. Robert, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2684.
([3]) R. Pauthenet, *Ann. Phys. Fr.*, 3, 1958, p. 424.
([4]) P. G. de Gennes, C. Kittel et A. M. Portis, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 323.
([5]) J. Paulevé, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 548.
([6]) J. Paulevé et B. Dreyfus, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1273.
([7]) Després, *Diplôme d'Études supérieures*, Grenoble, juin 1957.
([8]) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, Supplément 31, 1960, p. 205 S.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la forme du volume sensible des compteurs à étincelles du type (fils-plan).* Note (*) de MM. **Daniel Blanc** et **Paul Laborie**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La sensibilité d'un compteur à un fil irradié frontalement (particules α) est maximale dans le plan de symétrie contenant le fil; sous irradiation latérale, le maximum est voisin de la plaque. Il en est de même pour plusieurs fils parallèles, si leur intervalle δ est très supérieur à leur distance *d* à la plaque; si $\delta \leq d$, le maximum sous irradiation latérale est d'autant plus voisin du fil que δ est plus petit.

Nos compteurs sont analogues à ceux étudiés par Chang et Rosenblum [1]; ils fonctionnent dans l'air sous la pression atmosphérique, avec une tension de vapeur d'eau de 9 mm de mercure environ. Le fil anodique (nickel, 80 %; chrome, 20 %) de 0,1 mm de diamètre, a une longueur utile de 15 mm; il se trouve à une distance *d* de la plaque cathodique (rhodium). La résistance anodique est de 5 MΩ. La source de particules α ($^{210}_{84}$Po) est collimatée de telle sorte que le pinceau émergent ait une ouverture angulaire de 2°,3; dans le volume sensible (*v*), son diamètre est compris entre 0,4 et 0,5 mm.

Le plan de symétrie (P) du détecteur passant par le fil permet de définir deux directions fondamentales d'irradiation : frontale [normale à la cathode, donc parallèle à (P)], latérale [normale à (P)]. Pour sonder le volume sensible (*v*) nous déplaçons le pinceau α, de 0,1 en 0,1 mm, normalement à (P) dans le premier cas (*fig.* 1), normalement à la cathode dans le second (*fig.* 3), et nous enregistrons à chaque fois le taux de comptage.

Irradiation frontale. — *a. Un seul fil* (*fig.* 1). — Le minimum souvent observé quand le fil diaphragme le pinceau, est dû à l'absorption d'une partie des particules α et non à une diminution de sensibilité. La région sensible varie peu avec le diamètre du fil; par contre, elle augmente rapidement avec *d*. Pour une valeur donnée de *d*, (*v*) varie homologiquement en fonction de la tension appliquée au compteur; sa valeur est de l'ordre de 0,6 mm à mi-hauteur. L'allure de la caractéristique de comptage doit donc être la même en tous les points de ce volume, ce qui est bien vérifié par l'expérience.

b. Plusieurs fils (*fig.* 2). — Soit δ l'intervalle entre deux fils successifs. Si δ est grand par rapport à *d*, les résultats précédents restent valables. S'il n'en est pas ainsi, la distribution du champ électrique est modifiée, surtout près des fils; la figure 2 correspond au cas de deux fils ($\delta = d = 1$ mm) : la sensibilité est nulle dans la région intérieure. On remarquera que les maximums sont décalés vers l'extérieur. Pour plus de deux fils, l'efficacité passe par des maximums secondaires placés selon les normales allant de chaque fil à la cathode, sauf pour les deux fils extrêmes où le décalage vers l'extérieur est analogue à celui de la figure 2.

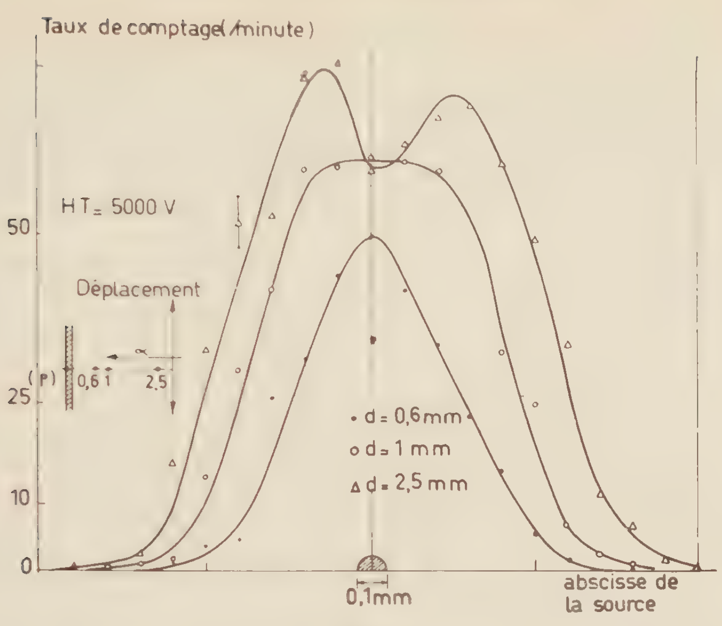


Fig. 1.

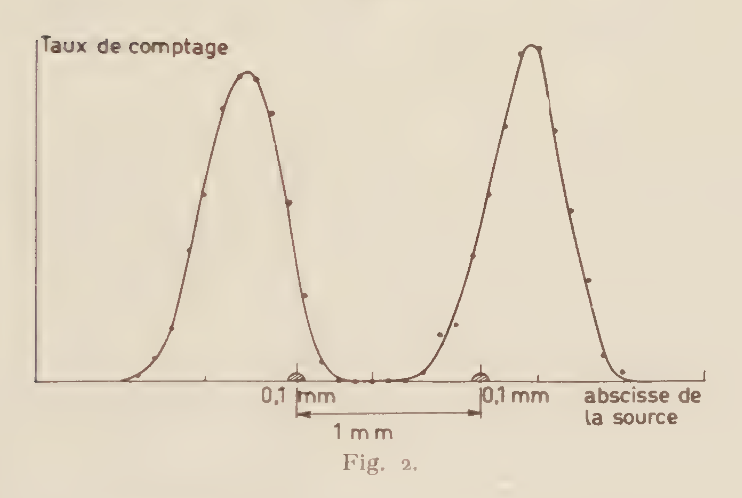


Fig. 2.

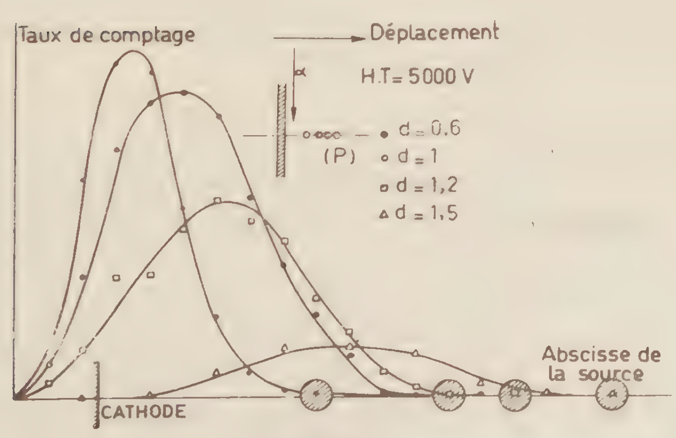


Fig. 3.

IRRADIATION LATÉRALE. — *a. Un seul fil* (*fig.* 3). — L'efficacité est maximale près de la cathode; (φ) ne s'étend pas au-delà du fil. Lorsque d diminue, l'efficacité augmente rapidement, avec un maximum de plus en plus voisin de la cathode : ce résultat s'accorde avec le fait que le champ électrique est d'autant plus grand près de la cathode que d est plus petit. (φ) varie ici encore de façon homologue en fonction de la tension appliquée.

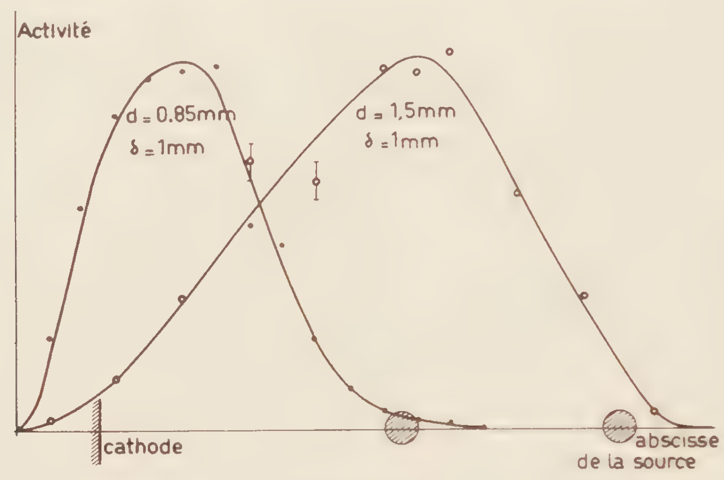


Fig. 4.

b. Plusieurs fils (*fig.* 4). — Des modifications n'apparaissent que pour $\delta \leq d$: (φ) peut même s'étendre au-delà de l'anode, le maximum de sensibilité se rapproche alors de l'anode : le volume sensible total est élargi dans la région anodique, et la sensibilité est bonne à des distances où elle était nulle avec un fil unique.

CONCLUSION. — Un détecteur à étincelles du type (fils-plan) ne possède jamais une efficacité constante aux divers points de son volume sensible; ce résultat est important dans l'interprétation des mesures faites avec de tels compteurs. Dans le cas de plusieurs fils, on obtiendra les meilleurs résultats en choisissant un intervalle nettement supérieur à d. Un compteur à deux fils parallèles de faible écartement (quelques 1/10e de millimètre) possèdera une bonne sensibilité latérale.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) W. Y. CHANG et S. ROSENBLUM, *Phys. Rev.*, 67, 1945, p. 222.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques aspects de la pulvérisation du cuivre par des protons d'énergie moyenne.* Note (*) de M. **Michel Denoux**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a bombardé, sous incidence normale, avec des ions H^+ ayant une énergie comprise entre 10 et 30 keV, des monocristaux de cuivre d'orientation connue. Une relation a été établie entre le coefficient de pulvérisation et la densité du plan bombardé.

Le canon à protons utilisé est celui conçu par Cl. Magnan [1] pour son microscope protonique. Ce canon du type source haute fréquence, est alimenté par de l'hydrogène spectroscopiquement pur.

Le vide limite de l'appareil, avant la mise en service de la source, est de 7.10^{-6} mm Hg. La présence d'un piège à air liquide évite pratiquement toute contamination de la cible durant le bombardement.

Les échantillons sont constitués par des monocristaux de cuivre. Après un polissage à la pâte diamant, suivi d'un polissage électrolytique, l'orientation de chaque cristal est vérifiée à l'aide des rayons X par la méthode de Laue. Nous avons ainsi utilisé six monocristaux ayant respectivement pour face principale les plans (111), (200), (110), (210), (112) et (321). D'autre part, un polycristal à grains fins a été préparé pour obtenir une valeur moyenne du coefficient de pulvérisation. Tous ces échantillons ont une épaisseur comprise entre 3 et 6 mm et une surface de l'ordre de 1,5 cm².

Pour éviter un échauffement notable des échantillons, ceux-ci sont collés avec de l'aquadag sur un support refroidi par un courant d'eau.

Dans ces conditions, la température à l'équilibre sur la surface est donnée par les courbes de la figure 1 qui montrent que pour une puissance de 3 W et un cristal de 5 mm d'épaisseur, cette température superficielle n'excède pas 60°C.

Le coefficient de pulvérisation :

$$S = \frac{N_a}{N_i} = \frac{\text{Nombre d'atomes arrachés}}{\text{Nombre d'ions sur la cible}}$$

s'exprime simplement, dans le cas du cuivre bombardé avec des protons par la relation $S = 1,5\,(m)/\mathrm{I}\,t$ (m, masse de cuivre enlevée; I, intensité du courant ionique; t, durée de bombardement).

La valeur de m est mesurée par pesée de l'échantillon avant et après bombardement au moyen d'une semi-microbalance de précision Mettler B à 0,02 mg près. Le temps de bombardement est choisi pour que la perte de poids soit de l'ordre de 1 mg pour un courant ionique de 100 μA environ, c'est-à-dire de l'ordre de 2 h pour des ions de 10 keV et de 4 h pour des ions de 30 keV. Enfin, l'intensité du courant ionique est mesurée à l'aide d'un microampèremètre, les électrons secondaires étant bloqués par une

grille polarisée négativement introduite devant l'échantillon au moment de la mesure.

L'erreur commise sur la valeur de S est de 10 %, elle est due principalement à l'incertitude sur la valeur du courant ionique.

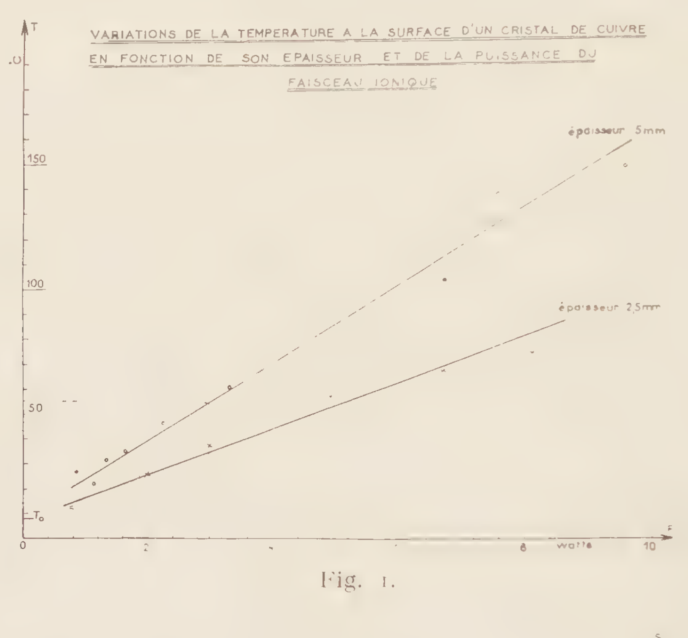


Fig. 1.

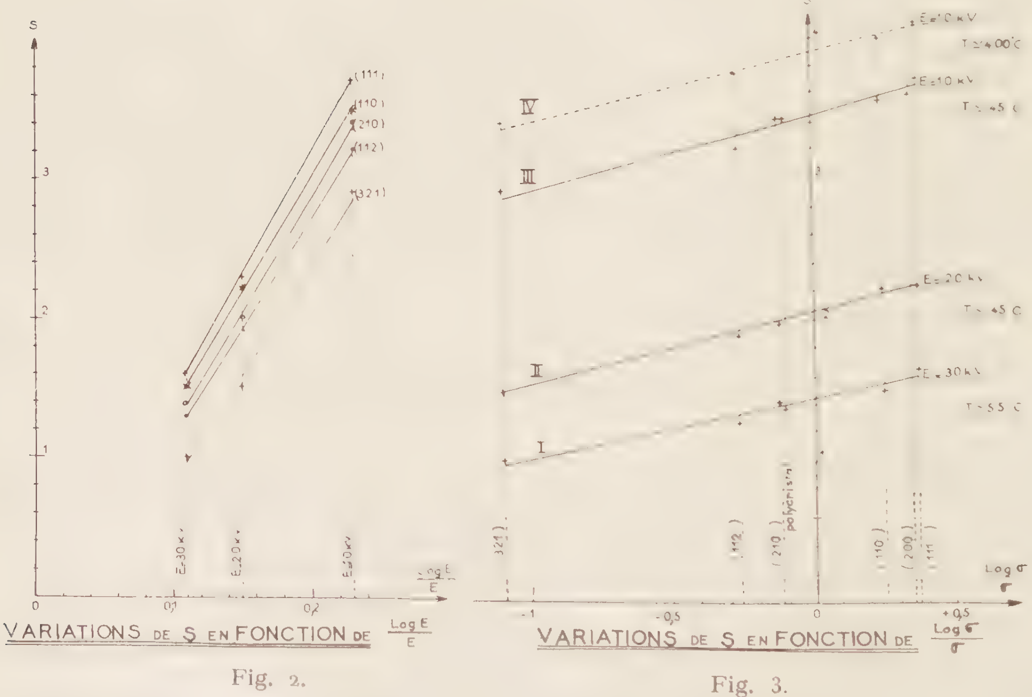


Fig. 2.

Fig. 3.

Nous avons effectué trois séries d'expériences avec des tensions d'accélération de 10, 20 et 30 kV.

Or, N. V. Pleshivtsev ([2]) a déjà montré dans des conditions expérimentales très voisines des nôtres que S était proportionnel à Log E/E. Nous retrouvons ce résultat comme le montrent les courbes de la figure 2.

On constate d'autre part, que S diminue quand la densité σ du plan bombardé diminue. La densité σ étant définie comme le nombre d'atomes par unité de surface du plan considéré.

Les valeurs expérimentales trouvées entraînent entre S et σ la relation

$$S = k_1 \frac{\text{Log}\,\sigma}{\sigma} + k_2.$$

comme en témoignent les courbes I, II, III, de la figure 3.

L'interprétation physique de cette relation ainsi que des coefficients k_1 et k_2 fera l'objet d'un travail ultérieur. On peut toutefois constater que les coefficients k_1 et k_2 dépendent *a priori* d'au moins trois facteurs : la nature de l'échantillon, l'énergie des ions, la température de l'échantillon.

Des expériences effectuées à 400°C avec des protons de 10 keV montrent que, dans ces conditions, la relation établie est toujours valable. Les résultats sont donnés par la courbe IV de la figure 3.

Il résulte de ces expériences que k_1 est sensiblement indépendant de l'énergie des ions et de la température dans le domaine exploré, et voisin de 0,5 pour le cuivre. De prochaines expériences montreront comment la nature de l'échantillon influe sur k_1 et probablement sur k_2 qui dépend déjà de l'énergie et de la température suivant des lois qui restent à préciser.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) Cl. Magnan, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 592.

([2]) N. V. Pleshivtsev, *J. Phys. Th. et Exp. Acad. U. R. S. S.*, (5), 37, 1959, p. 1233-1240.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet du pH sur le rendement en halogène dans les solutions de bromure de potassium ou de chlorure de potassium soumis à l'oxydation provoquée par les ultrasons.* Note de M. **Henri Gueguen**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action des ultrasons (U. S.) sur les solutions d'acides sulfurique ou perchlorique saturées d'oxygène, montre que le radical peroxyde HO_2 n'a pratiquement aucun rôle dans la production d'eau oxygénée par sonolyse de l'eau acidulée ([1]), ([2]). Dans ces solutions, les fluctuations de l'inégalité des charges positives et négatives sur les deux faces de la cavité lenticulaire, conséquence de la rupture brutale de la solution traversée par l'onde ultrasonore, étaient dues principalement aux ions tels que SO_4^{--}, SO_4H^-, ClO_4^-, d'une part, et H^+, d'autre part. Il était donc intéressant de reprendre les mêmes expériences, mais après avoir ajouté aux ions H^+ des ions positifs tels que K^+. L'effet de pH sur la sonolyse de l'eau est donc étudié soit dans les solutions de bromure de potassium, soit dans les solutions de chlorure de potassium en présence respective d'oxygène et d'argon.

Avant d'être exposées aux U. S., les solutions sont d'abord désaérées par ébullition sous vide, puis saturées du gaz choisi dans l'éprouvette même d'ultrasonation.

Le brome présent dans les solutions traitées a été dosé par spectrophotométrie de l'ion Br_3^- dans une solution de K Br à 10 % et de pH 2.

Le dosage du chlore dissous est effectué par l'*o*-tolidine suivant la méthode de Snel et éventuellement du bioxyde de chlore ([3]). L'eau oxygénée est titrée par photocolorimétrie du complexe jaune orangé qu'elle donne avec le sulfate de titane ([4]). Pour tenir compte du composé absorbant Br_3^-, on mesure à 406 μm d'abord la densité optique O_1 de la solution sans réactif puis celle de la solution après introduction du réactif, soit D. Si l'on admet qu'il y a additivité des densités optiques, celle du complexe jaune orangé est $D_2 = D - D_1$.

Les pH ont été vérifiés par un pH-mètre Radiometer.

Les conditions expérimentales concernant le volume et la température du liquide traité, le temps d'ultrasonnation ont déjà été indiquées ([2]). La puissance acoustique est de 14 W environ. Les courbes de la figure représentent les variations du rendement initial en halogène et en eau oxygénée en fonction du pH dans HCl en présence de KCl = 1 M sous argon (*fig.* 1), sous oxygène (*fig.* 2) — dans H_2SO_4 en présence de $KBr = 10^{-1}$ M sous argon (*fig.* 4), sous oxygène (*fig.* 3).

On peut remarquer (*fig.* 1 et 2) que le rendement des produits d'oxydation dans les solutions de Cl^- est moins important en l'absence des ions

positifs K^+ lorsque le pH passe de la valeur o à la valeur o,3, cette variation des rendements étant particulièrement importante sous oxygène.

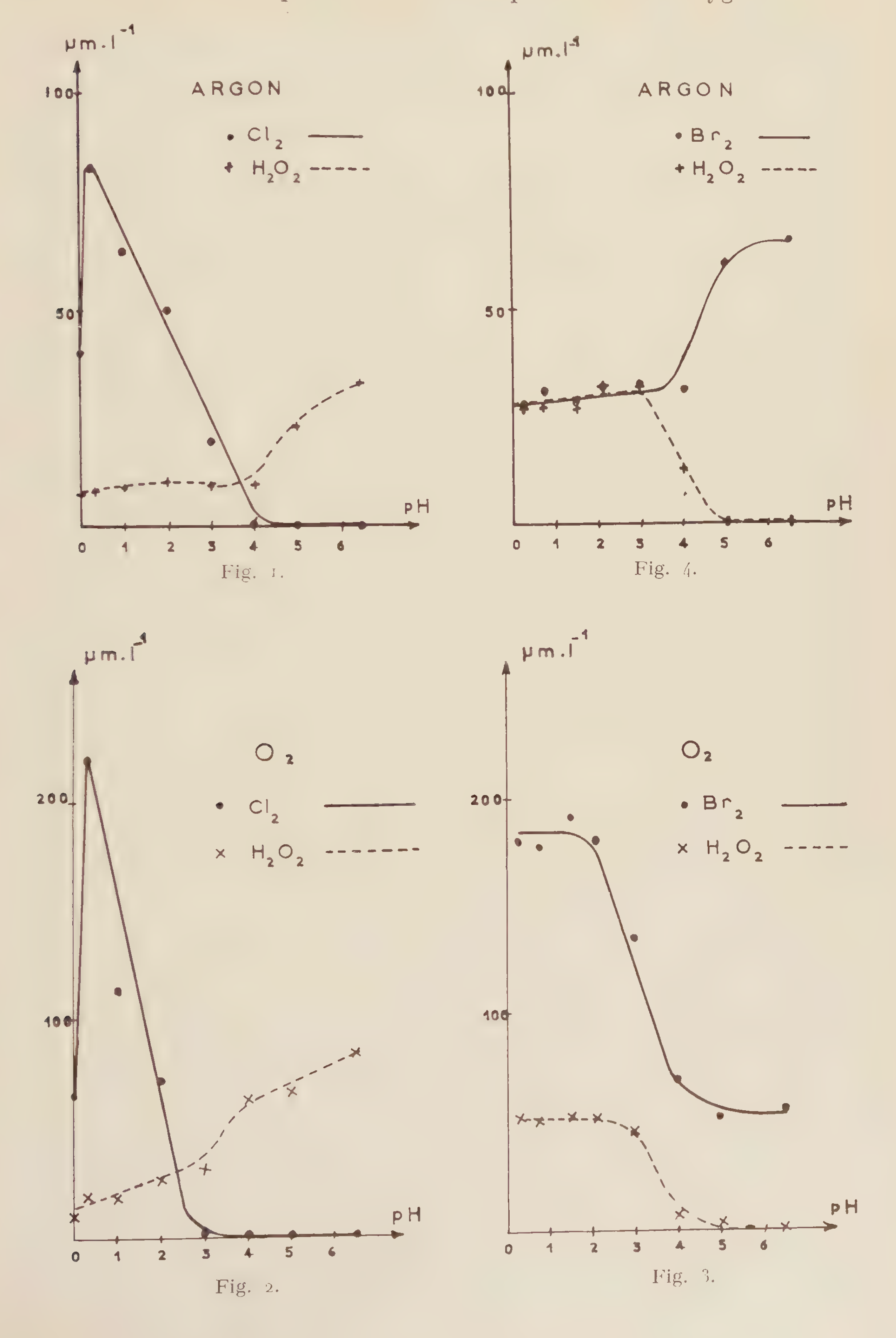


Fig. 1.

Fig. 4.

Fig. 2.

Fig. 3.

En milieu sulfurique à pH 0,3 et sous oxygène, le rendement en H_2O_2 est en l'absence de ions K^+ de 108 μml^{-1} tandis que dans les solutions de KBr 10^{-1}M les rendements, toutes choses égales d'ailleurs, sont de 50 μml^{-1} en H_2O_2 et de 180 μml^{-1} en Br_2. En milieu neutre sous oxygène les rendements étaient dans l'eau pure de 114 μml^{-1} en H_2O_2, dans le second milieu de 0 μml^{-1} en H_2O_2 et de 55 μml^{-1} en halogène. Il est alors difficile d'expliquer les résultats sans admettre l'intervention du radical peroxyde HO_2 à la suite de la sonolyse de l'eau dans les solutions salines acidulées ([5]), ([6]).

Par ailleurs, la comparaison des figures 1 et 4 fait apparaître une différence importante entre les bromures et les chlorures quand on envisage l'influence du pH sur l'oxydation sous argon des capteurs Br^- ou Cl^-. Les ions Br^- subissent une oxydation à peu près indépendante des pH acides, du moins en milieu sulfurique. Au contraire, le rendement d'oxydation des ions Cl^- varie linéairement avec le pH dans une zone comprise entre 0,3 et 4.

L'expérience montre encore que l'apport des ions H^+ dans les solutions de Cl^-, non plus par un acide mais par des ions NH_4^+, accroît à pH 4,6 le rendement de l'halogène aussi bien sous argon que sous oxygène.

(1) M. Haïssinski et A. Mangeot, *Nuovo Cimento*, 10, n° 4, 1956, p. 1086.
(2) H. Guéguen et M. Lefort, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1644; H. Guéguen, *Ibid.*, 253, 1961, p. 647.
(3) F. Snell et C. Snell, *Colorimetric methods of analysis*, New York, 1955, p. 475.
(4) P. Bonnet-Maury et M. Lefort, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 173.
(5) H. Guéguen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2359.
(6) M. Haïssinski et Mlle R. Julien, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 666.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Nouvelle méthode d'étude cinétique par chromatographie en phase vapeur de réactions sous forte pression; application à la polymérisation.* Note (*) de MM. **Alain Guyot, Charles Blanc, Jean-Claude Daniel** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

A un milieu réactionnel sous pression, on ajoute un constituant inerte possédant une tension de vapeur voisine de celle du réactif dont on veut suivre la consommation. A intervalles de temps convenables, des prélèvements sont effectués dans la phase gazeuse surmontant le milieu réactionnel, et analysés par chromatographie en phase vapeur. Deux exemples sont donnés à propos des polymérisations du propylène et du butadiène.

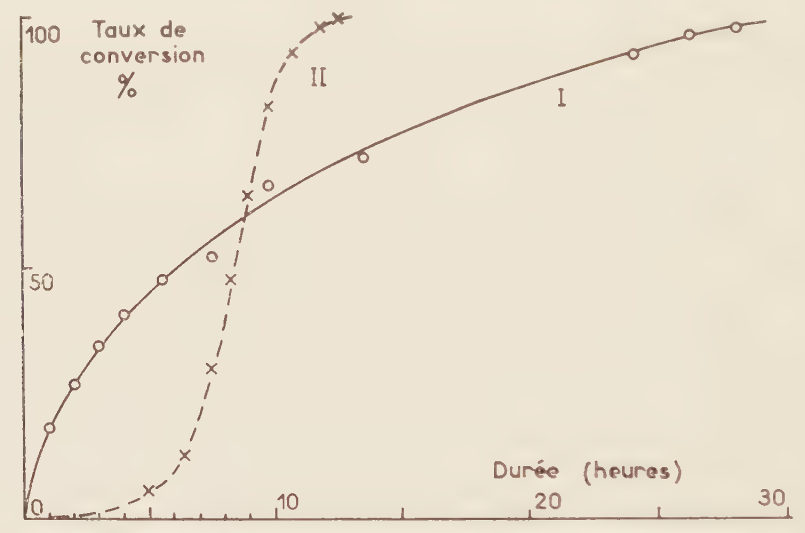
L'étude cinétique d'une polymérisation réalisée en autoclave est toujours délicate. Trois types de mesures peuvent être utilisées : calorimétriques, dilatométriques et pondérales. Les deux premières permettent un enregistrement continu mais il est souvent difficile de relier l'effet observé au taux de réaction, et l'application de ces méthodes aux essais effectués sous haute pression pose des problèmes technologiques très complexes. La méthode pondérale est sûre, directe mais discontinue, et nécessite la séparation du polymère; de plus, à l'échelle du laboratoire, les prises d'essais perturbent le système et imposent des corrections.

La méthode que nous avons mise au point, simple et rapide bien que discontinue, est adaptée aux opérations effectuées sous haute pression et n'apporte qu'une perturbation négligeable au système. Elle consiste à analyser par chromatographie en phase vapeur un prélèvement effectué dans la phase gazeuse surmontant le milieu de polymérisation. Outre sa charge normale, l'autoclave doit contenir un composé inerte vis-à-vis de la polymérisation et dont la tension de vapeur soit voisine de celle du monomère (par exemple : le butane normal pour le butadiène, le propane pour le propène). La proportion pondérale de ce composé, par rapport à la charge totale, reste constante tout au long de l'expérience, alors que la proportion de monomère varie. Le chromatogramme enregistré comporte, pour chaque composant du mélange analysé, un pic dont la hauteur est pratiquement proportionnelle à la concentration. Ici, l'analyse étant limitée au monomère et au composé inerte, on obtient deux pics; le rapport de leur hauteur donne la composition relative de la prise d'essai. Celle-ci est en général différente de la composition du milieu réactionnel, mais, dans tous les cas examinés, il a été vérifié qu'elle lui est proportionnelle, à température constante. Si donc l'on appelle R_0 le rapport initial des hauteurs de pics (monomère/composé inerte), et R_t le même rapport à l'instant t, le degré d'avancement de la réaction à l'instant t (pour-cent de conversion) sera donné par l'expression $\rho = 100\,(1 - R_t/R_0)$.

La seule modification qu'il est nécessaire d'apporter à l'autoclave est une vanne faisant communiquer la phase gazeuse interne avec une cellule à

prélèvement. L'ouverture de cette vanne pendant un temps très court assure la purge et le remplissage de la cellule qui est ensuite fermée et introduite dans le circuit d'un chromatographe classique (1); le résultat est obtenu en quelques minutes (2). Le volume de la cellule étant de l'ordre de 1 cm^3, la perturbation apportée au système par une série de prises est négligeable dans la plupart des cas. Si la pression régnant à l'intérieur de l'autoclave est élevée, il faut utiliser soit un système de sas formé par deux vannes en série, soit une vanne micrométrique. Si la pression au contraire est faible, il est aisé de faire le vide dans la cellule avant de la relier à l'autoclave.

Les deux exemples suivants illustrent la méthode.



Polymérisations du propylène (I) (——— o) et du butadiène-1.3 (II) (— — — ×).

La polymérisation du propylène est effectuée à l'aide d'un catalyseur du type Philips (3) dans un autoclave de 125 cm^3 monté dans une étuve à secousse thermostatisée à 100 ± 1°C. Le catalyseur est enfermé dans une ampoule en verre placée à l'intérieur de l'autoclave, qui reçoit, en outre, 26,77 g de propylène et 8,93 g de propane, compte tenu du fait que le propylène commercial contient du propane et *vice versa*; les réactifs ont été préalablement analysés par chromatographie. Lorsque la température désirée est atteinte (la pression étant de 45 kg/cm^2), une première prise permet de déterminer R_0; l'ampoule de catalyseur est alors brisée et des prises effectuées à intervalles de temps réguliers donnent R_t. La courbe cinétique obtenue est décrite dans la figure 1 (courbe I).

La polymérisation du butadiène-1.3 est réalisée dans un autoclave de 1,5 l où sont ajoutés au catalyseur et au solvant (cyclohexane) 10,7 g de butadiène et 5,4 g de *n*-butane. L'autoclave est placé dans l'étuve à secousse thermostatisée à 85 ± 1°C. La polymérisation ne commençant qu'après une période d'induction assez longue, R_0 est déterminé dès que

la température désirée est atteinte. Les résultats sont représentés par la courbe II de la figure 1.

Dans les deux cas, le rendement final déterminé par la méthode est en accord excellent (< 1 %) avec le rendement réel déterminé par pesée. Des études cinétiques plus complètes relatives aux deux exemples cités seront publiées ultérieurement.

Cette méthode n'est pas nécessairement limitée à l'étude des polymérisations. Elle est particulièrement bien adaptée au cas des réactifs gazeux, mais doit pouvoir s'appliquer à tous les réactifs possédant une tension de vapeur appréciable.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) L. de Mourgues et J. Capony, *Journées internationales de Chromatographie*, Paris, 13-15 juin 1961, p. 66.

(2) Les dosages chromatographiques ont été mis au point par MM. de Mourgues et Rochina.

(3) J. P. Hogan, Brevet U. S. n° 2.825.721, 4 mars 1958.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S., Lyon-Villeurbanne*).

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse de quelques esters pyrophosphoriques condensés.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz** et **Jean-Pierre Vives**, présentée par M. Georges Champetier.

Les monoesters de l'acide phosphorique réagissent sur le dichlorure pour donner des polymères pyrophosphoriques. Ces polymères insolubles dans les solvants courants sont facilement hydrolysables et donnent naissance, suivant les cas, soit à de l'acide diphénylpyrophosphorique, soit à un mélange des acides éthylphosphorique et diéthylpyrophosphorique.

Poursuivant les recherches sur la polycondensation des dichlorures d'aryl ou d'alcoylphosphoryle avec les composés à doubles fonctions, nous avons étudié l'action des dichlorures de phénylphosphoryle et d'éthylphosphoryle (I) avec les diacides correspondants (II).

$$\underset{\text{(I)}}{(Cl)_2P(\rightarrow O)(OR)} + \underset{\text{(II)}}{(HO)_2P(\rightarrow O)(OR)} \rightarrow \underset{\text{(III)}}{\left[-\overset{O}{\overset{\vdots}{P}}(OR)-O-\right]_n} + n\,HCl$$

$R = C_2H_5, \quad C_6H_5-$

Préparation des monomères. — Le phosphate monophénylique et le phosphate monoéthylique ont été obtenus à partir du dichlorophosphate de phényle [1] et du dichlorophosphate d'éthyle [2] respectivement dans les conditions suivantes :

A 1 mole de dichlorure refroidi entre — 20 et — 30° nous ajoutons 2 moles d'eau. On agite l'émulsion et laisse remonter la température suffisamment pour obtenir une phase homogène tout en évitant que la réaction s'emballe. Le mélange est maintenu pendant plusieurs jours à la température ambiante sous agitation et sous un vide léger pour entraîner le gaz chlorhydrique formé.

L'acide phénylphosphorique a été purifié par recristallisations successives dans le nitrométhane. On obtient un produit fondant à 98° (P trouvé 17,67 pour calculé 17,81).

L'acide éthylphosphorique est purifié par dissolution dans l'éther anhydre et reprécipitation par le benzène. Après plusieurs opérations successives, on obtient un acide dont le pourcentage en phosphore est de 24,56 pour 24,6 calculé.

Préparation des polymères. — Une mole de diacide et une mole de dichlorure sont introduites dans un réacteur « Pyrex » muni d'un dispositif d'agitation sous vide. Le mélange est agité vigoureusement, chauffé au bain-marie, sous une légère dépression qui facilite le départ de l'acide chlorhydrique.

Dès que le milieu réactionnel s'épaissit, la pression est abaissée de 1 à 2 mm Hg. La condensation est poursuivie pendant plusieurs jours jusqu'à ce que la masse ne donne plus de précipité avec le nitrate d'argent en milieu faiblement nitrique.

1° L'acide monoéthylique et le dichlorure d'éthylphosphoryle commencent à réagir vers 40°. Leur condensation, très facile, conduit à des résines très dures ne renfermant pas de chlore, insolubles dans l'éther, le benzène, l'éther de pétrole et les solvants chlorés usuels.

Les pourcentages en carbone, hydrogène et phosphore calculé pour le motif

$$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ -O-P-O- \\ | \\ O-C_2H_5 \end{array}$$

sont : calculé %, P 28,7; C 22,22; H 4,62; trouvé %, P 28,65; C 21,95; H 5,01.

2. La réaction de l'acide monophénylphosphorique avec le dichlorure correspondant débute vers 80-90°. La condensation est moins aisée que dans le cas précédent, la masse devient visqueuse mais ne durcit pas.

Le produit brut est dissous dans un peu de benzène et reprécipite à l'éther. Après avoir répété ce processus trois ou quatre fois, on obtient une poudre amorphe qui fond à 100°. Calculé %, P 19,95; C 46,15; H 3,20; trouvé %, P 19,5; C 45,83; H 3,41, pour le motif

$$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ -O-P-O- \\ | \\ O-C_6H_5 \end{array}$$

Les spectres infrarouges de ces deux polymères n'ont pas de bandes correspondantes au groupement P-OH ce qui est en accord avec les résultats analytiques.

Ceci est intéressant à souligner car, contrairement aux réactions de polycondensation d'un dichlorure avec un diol [3], il ne semble pas qu'il y ait de réactions secondaires de clivage de la liaison ester par l'acide chlorhydrique; apparemment les esters primaires sont moins sensibles que les esters tertiaires à une telle réaction.

Hydrolyse. — 1° Le polypyrophosphate de phényle se dissout dans l'eau. Le dosage potentiométrique de l'acidité de la solution indique une seule acidité, correspondant à une fonction acide par atome de phosphore. De ces solutions nous avons précipité un sel de baryum dont la composition correspond à celle du sel de baryum de pyrophosphate diphénylique.

$$\begin{array}{ccccc} & O & & O & \\ & \uparrow & & \uparrow & \\ C_6H_5P & — & O — & P & OC_6H_5 \\ & | & & | & \\ & O & & O & \\ & & Ba & & \end{array}$$

Calculé %, P 13,31 ; Ba 29,51 ; trouvé %, P 13,15 ; Ba 28,91.

L'hydrolyse de ce polymère qui est très rapide s'arrête au stade de l'acide diphénylpyrophosphorique.

2° Le polypyrophosphate d'éthyle se dissout dans l'eau avec un léger échauffement; la solution perd très rapidement de sa viscosité initiale. Le précipité obtenu par action du chlorure de baryum n'est pas un composé défini. Sa composition (pourcentage en baryum et phosphore) se place entre celle du sel de baryum de l'acide monoéthylphosphorique et celle du sel de baryum de l'acide diéthylpyrophosphorique,

$$\begin{array}{ccc} O & & \\ \uparrow & O & \\ C_2H_5O—P & & Ba \\ & O & \end{array}$$

Calculé %, P 11,87; Ba 52,55.

$$\begin{array}{ccccc} & O & & O & \\ & \uparrow & & \uparrow & \\ C_2H_5O— & P & —O— & P & —OC_2H_5 \\ & | & & | & \\ & O & & O & \\ & & Ba & & \end{array}$$

Calculé %, P 16,77; Ba 37,18.

Précipité obtenu; calculé %, P 13,7; Ba 46,21.

Il se peut que dans ce cas l'hydrolyse conduise à un mélange des acides monoéthylphosphorique et diéthylpyrophosphorique.

(*) Séance du 16 août 1961.

(1) G. Jacobsen, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 8, 1875, p. 1519-1523.

(2) J.-P. Vives et F. Mathis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1879.

(3) J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 922.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation, Faculté des Sciences de Toulouse* et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de poly-p-phénylènes oligomères.* Note * de MM. **Marcel Jozefowicz** et **René Buvet**, présentée par M. Georges Champetier.

Méthode de synthèse de poly-*p*-phénylènes oligomères par oxydation de dérivés dilithiés du benzène et du diphényle. L'action de l'oxygène donne des produits hydroxylés, alors que l'oxydation par le bromure de cobalt (II) conduit à des produits poly-*p*-phényléniques oligomères dont la conductivité a été mesurée.

Une préparation de divers termes de la série des poly-*p*-phénylènes a été entreprise, afin d'obtenir des polymères très stables, susceptibles de présenter, éventuellement après traitement, des propriétés de conductivité ou de semi-conductivité importantes.

A l'exclusion des procédés thermiques et radiochimiques, la plupart des méthodes chimiques de synthèse décrites ([1]), ([2]), ([3]) consistent en une réaction de doublement provoquée par l'action d'un oxydant faible sur un dérivé, fréquemment organométallique, de l'un des premiers termes de la série. Nous avons employé un procédé similaire, partant de dérivés organométalliques disubstitués, de sorte que, par une réaction analogue à une polycondensation, il se forme un composé macromoléculaire. Les dérivés organométalliques utilisés ont été le *p*-phénylène dilithium et le 4.4'-dilithium diphényle, préparés par interconversion du N-butyllithium avec les dérivés bromés phényliques correspondants ([4]).

La préparation du N-butyllithium a été effectuée selon Gilman et coll. ([5]) par action du bromure de N-butyle sur le lithium métallique dans l'éther de pétrole anhydre en atmosphère d'azote sec. Les seules modifications apportées dans la réaction d'interconversion aux indications des auteurs précités, ont consisté à opérer entièrement en atmosphère d'argon et à purifier les organolithiens obtenus, afin d'éliminer les composés monofonctionnels. Ceci est réalisé par filtration sous pression d'argon du dérivé dilithié solide obtenu, suivie d'abondants lavages alternés à l'éther de pétrole et à l'éther, le contrôle de pureté étant effectué par vérification de l'absence de dérivés organolithiens dans les dernières solutions de lavage.

L'oxygène et le bromure de cobalt anhydres ont été choisis comme agents oxydants des composés dilithiés sur la base des résultats obtenus antérieurement par Müller et Töpel ([4]), Hock et Ernst ([6]) lors de l'oxydation des dérivés monolithiés aromatiques par l'oxygène, et par Wittig et Lehman ([7]) au cours de l'oxydation du 2.2'-dilithium diphényle par divers halogénures métalliques.

L'oxydation par l'oxygène de l'air, des dérivés organodilithiens à l'état solide, est une réaction explosive même à — 150°. Par contre, le barbotage d'air, puis d'oxygène secs, dans une suspension des dérivés dilithiés

dans l'éther ou l'éther de pétrole, à température ordinaire, ne détermine qu'une oxydation lente. Ces réactions ont conduit à la formation quasi quantitative d'hydroquinone à partir du *p*-phénylène dilithium, et à celle de mélanges en proportions variables de *p*-quaterphényle et de dérivés hydroxylés du diphényle et du *p*-quaterphényle dans le cas du 4.4'-diphényle dilithium.

L'oxydation par le bromure de cobalt a été réalisée, en atmosphère d'argon, en ajoutant un excès de solution éthérée de bromure de cobalt anhydre à une suspension de l'organodilithien dans l'éther; après ébullition au reflux pendant plusieurs jours en atmosphère d'argon, on obtient :

$$n\text{-Li Ar Li}) + (n-1)\text{CoBr}_2 \rightarrow \text{Li}(\text{Ar})_n\text{Li} + (n-1)\text{Co} + 2(n-1)\text{BrLi},$$

où Ar représente les groupes *p*-phénylène ou 4.4'-diphénylène.

Le bromure de cobalt anhydre a été préparé ([7]) par action du brome sec sur le cobalt dans l'éther anhydre. Afin d'obtenir la nécessaire dessiccation poussée de la solution de bromure de cobalt, une faible quantité de N-butyllithium a été ajoutée à la solution avant l'emploi : le butyllithium agit d'abord comme déshydratant, et l'excès est consommé par une partie du bromure de cobalt; aucun des composés formés n'est susceptible d'entraîner de réactions parasites lors de l'oxydation ultérieure par la solution de bromure de cobalt.

Les produits poly-*p*-phényliques formés sont traités à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique dilué. L'éther est ensuite chassé par distillation, et les produits insolubles sont récupérés par filtration, abondamment lavés à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, séchés et pesés.

Les rendements obtenus, calculés en fonction de la quantité de dérivé dibromé utilisé, ont été de 80 % du rendement théorique en utilisant le paraphénylène dilithium et de 50 % avec le 4.4'-diphényle dilithium. Les produits insolubles obtenus ont été épuisés à l'alcool, au Soxhlet, pendant 200 h, puis à l'éther pendant 400 h; les fractions solubles ont été soumises à des recristallisations fractionnées pour identification. Les divers produits séparés ont été ensuite identifiés par spectrophotométrie infrarouge et ultraviolette.

On peut en déduire que dans les préparations à partir du paraphénylène dilithium, environ 60 % du produit brut sont constitués par des mélanges d'oligomères insolubles dans l'éther, formés de chaînes comportant en moyenne sept à huit noyaux benzéniques. Certaines chaînes doivent porter un ou deux hydroxyles et il y a en moyenne un OH pour 30 noyaux benzéniques. Les autres produits, solubles dans l'éther, sont formés de di, *p*-ter, *p*-quaterphényle. Les préparations à partir du 4.4'-diphényle dilithium donnent des résultats similaires, mais leur caractère hydrocarboné est moins certain.

La conductivité des oligomères préparés précédemment a été déterminée en opérant sur des pastilles des produits, comprimées à 100 kg/cm^2.

placées entre des électrodes de mercure, à 25°. Elle est faible et varie selon les échantillons entre 10^{-10} et 10^{-12} mho.cm^{-1}. Il semble que ces faibles valeurs de la conductivité soient dues au fait que le mélange des oligomères est trop riche en produits de degré de polymérisation faible.

Ceux-ci pourraient être éliminés en perfectionnant la réaction de préparation dans le sens d'une diminution du taux de réactions parasites de terminaison, ou par l'utilisation d'une méthode d'épuisement agissant efficacement sur les termes d'ordre supérieur à 4.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 72, 1939, p. 273.

(2) *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 90, 1957, p. 875.

(3) BUSCH et WEBER, *J. prakt. Chem.*, 1, 1936, p. 146.; WOODS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5227; *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 312; KERN et coll., *Makromolekulare Chem.*, 31, 1959, p. 154 et 32, 1960, p. 198; G. CHAMPETIER et SMARZEWSKA, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 891; BERLIN et coll., *Vysokomol. Soediniya*, 2, 1960, p. 1839; *Khim. Prom.*, 1960, p. 444; *Uspekhi. khim.*, 24, 1960, p. 1189.

(4) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *A. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2327.

(5) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1499.

(6) GILMAN, LANGHAM et MOORE, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 92, 1959, p. 2716.

(7) DUCELLIEZ et RAYNAUD, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 576; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, IV, 13, p. 815; *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 2002.

(Laboratoire de Chimie générale,
École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la nature de l'eau dite de cristallisation de certains sulfates.* Note de M[lle] **Nicole Lendormy**, présentée par M. Jean Lecomte.

En se servant de l'analyse thermogravimétrique, de l'analyse thermique différentielle, de la spectrophotométrie infrarouge, l'auteur a montré que les sulfates minéraux monohydratés du type $M_2SO_4.H_2O$ sont des sels de l'acide mésosulfurique ne renfermant pas d'eau de cristallisation. D'ailleurs les schönites ne sont pas des sulfates doubles hexahydratés, mais des complexes hexacoordonnés de l'acide orthosulfurique contenant deux molécules d'eau de constitution.

Ce travail s'insère dans une série de recherches entreprises par J. Lecomte et C. Duval pour analyser qualitativement et quantitativement l'eau contenue dans les produits minéraux. Le présent travail est relatif à une série de sulfates simples et à une série de sulfates doubles. On sait depuis Pickering (1) qui a étudié le système SO_3-H_2O qu'il existe cinq acides sulfuriques, en particulier l'acide méso H_4SO_5 et l'acide ortho H_6SO_6, qui vont nous intéresser ici, bien que jusqu'à présent la plupart des auteurs fassent dériver tous les sulfates connus de l'acide méta H_2SO_4. Il est remarquable cependant que les sels du type $M_2SO_4.H_2O$ ne laissent dégager cette molécule d'eau supposée qu'à des températures assez élevées, et même la Kiesérite la conserve inaltérée depuis des siècles. Il n'est pas rare de trouver, en Chimie minérale, des sels anhydres qui cependant dégagent de l'eau par chauffage, formée par interaction de deux groupements OH dans une même molécule ou entre deux molécules voisines; c'est le cas du phosphate disodique, qui conduit au pyrophosphate tétrasodique par une réaction connue. On peut alors se demander si un sulfate comme $MgSO_4.H_2O$ contient véritablement de l'eau de cristallisation.

Pour s'en rendre compte, on recourt, d'une part, au spectre infrarouge sur poudre, entre le visible et 30 μ environ, et, d'autre part, on remplace la molécule supposée d'eau par une molécule d'eau lourde, et l'on compare les spectres des sulfates anhydres, monohydratés et monodeutérés. Nous avons opéré avec les sulfates des métaux suivants : nickel, cobalt, magnésium, cadmium, zinc, maganèse, cuivre et lithium, en suivant la déshydratation dans le four d'une thermobalance Chévenard. Les produits deutérés se préparent en abandonnant dans une boîte à gants privée de vapeur d'eau légère, les sulfates anhydres correspondants dans une capsule contenant de l'eau lourde à 98 %, puis en chauffant les hydrates obtenus dans le four de la même thermobalance jusqu'à obtention du monodeutérohydrate. Le tableau des maximums d'absorption des fréquences obtenues est publié dans un autre recueil (2).

La bande habituelle de l'eau, vers 6 μ n'apparaît pas dans nos spectres avec les monohydrates, par contre les bandes caractéristiques de OH sont nettement visibles vers 3 μ. Les vibrations triplement dégénérées du

groupe SO_4 anhydre sont légèrement déplacées; les fréquences relatives à OH se déplacent par deutération dans le rapport prévu, et les fréquences ν_1 et ν_2, interdites pour le groupement SO_4 en absorption infrarouge, sont visibles; de plus la fréquence ν_2 se dédouble. Ces résultats nous montrent que les sulfates minéraux dits monohydratés doivent s'écrire, au moins symboliquement, $M_2SO_5H_2$ ou, d'une manière plus précise, $M_2SO_3(OH)_2$ sans penser toutefois qu'il s'agisse là de sels basiques.

Nous avons étudié ensuite des sels du type $MSO_4.M'_2SO_4.6H_2O$, en portant surtout notre attention sur le dérivé de nickel et potassium : $NiSO_4.K_2SO_4.6H_2O$. Une telle manière de présenter la formule nous paraît douteuse pour les raisons suivantes; le spectre infrarouge accuse bien la présence de molécules d'eau réelles se déplaçant par deutération avec le rapport des fréquences voisin de $\sqrt{2}$. Toutefois, on observe aussi des fréquences relatives au groupement OH, exactement comme dans le cas de l'alun de chrome, dont la structure a été établie par M. Harmelin ([3]). En solution aqueuse saturée, une schönite montre seulement la présence de trois ions. Une expérience de migration effectuée dans un tube à robinets décrit par C. Duval ([4]) décèle la présence de nickel et d'ions SO_4^{--} vers la branche anodique, de potassium vers la branche cathodique. La déshydratation, suivie à des vitesses de chauffe différentes dans le four de la thermobalance Chévenard, ne révèle pas, il faut le dire, une différence aussi nette que dans le cas des aluns; quatre molécules d'eau semblent d'abord s'échapper, mais au-dessus de 100°, puis deux autres plus lentement. Par contre, l'analyse thermique différentielle, réalisée par chauffage à 400°/h, présente sur le graphique deux pics endothermiques nettement séparés, l'un vers 150° pour quatre molécules d'eau, l'autre à 215° pour le départ des deux dernières molécules d'eau. Ces résultats permettent de proposer une formule plus proche de l'expérience : $K_2[Ni(SO_6H_4)_2.2H_2O]$ déjà annoncée par C. Duval en 1934 ([4]). Par analogie avec les aluns, nous pensons que les deux molécules d'eau se trouvent en position *trans* sur l'octaèdre de Werner.

([1]) J. Pickering, *J. Chem. Soc.*, 57, 1890, p. 338.

([2]) *Chimie analytique* (sous presse).

([3]) M. Harmelin, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, novembre 1958; M. Harmelin et C. Duval, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1123; *Mikrochim. Acta*, 5, 1960, p. 863.

([4]) C. Duval, *Documentation Scientifique*, mai 1935; Mémoire déposé le 1er novembre 1936 pour le prix des Industries chimiques; *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1938, p. 1020; *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

(École Nationale supérieure de Chimie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition nucléophile des α-cétols secondaires sur l'acrylonitrile.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Pierre Brison**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyanoéthylation des α-cétols secondaires aliphatiques et cyclohexaniques a lieu par mobilisation de l'hydrogène non fonctionnel du carbone alcoolique du cétol.

Nous avons précédemment montré ([1]) que, dans la réaction de Michael entre α-cétols secondaires et cétones α-éthyléniques, c'était l'hydrogène non fonctionnel porté par le carbone alcoolique du cétol qui s'éliminait sous l'action d'une base pour former le carbanion s'additionnant ensuite sur la liaison éthylénique de la cétone.

Il en est encore de même si l'on fait agir les α-cétols secondaires sur le nitrile acrylique; il se forme des nitriles γ-alcools tertiaires δ-cétoniques (I), selon le mécanisme suivant :

$$R{-}CO{-}CHOH{-}R' + B:^- \rightarrow BH + R{-}CO{-}\bar{C}(OH){-}R'$$

$$R{-}CO{-}\bar{C}(OH){-}R' + CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow R{-}CO{-}C(OH)(R'){-}CH_2{-}\bar{C}H{-}CN$$

$$R{-}CO{-}C(OH)(R'){-}CH_2{-}\bar{C}H{-}CN + BH \rightarrow R{-}CO{-}C(OH)(R'){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad (I)$$

Ayant constaté le caractère acide des α-cétols secondaires (pH de l'ordre de 4), nous avons déterminé cette acidité en traçant les courbes de neutralisation de l'α-cyclohexanolone en solution aqueuse par une solution diluée de soude, le pH étant mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les valeurs de pK_A obtenues se situent entre 6 et 7, ce qui permet de placer la cyclohexanolone, dans l'échelle des composés à hydrogène mobile, entre la diacétylacétone ($pK_A = 6$) et le malonate d'éthyle ($pK_A = 8$).

Parmi les résultats obtenus, nous signalerons ceux donnés par la *pentanol*-2 *one*-3 et la *cyclohexanol*-1 *one*-2. Avec le premier de ces composés, on aboutit au nitrile cétolique (II). Avec le second cétol, l'obtention du nitrile cétolique (III) n'a lieu que si la condensation avec l'acrylonitrile est faite en milieu anhydre (dans la pyridine par exemple); si l'on opère, en effet, en milieu hydro-alcoolique, le composé (III) s'hydrate aussitôt formé et l'on isole alors uniquement l'amide correspondant (IV).

$$CH_3{-}CH_2{-}CO{-}C(OH)(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad (II)$$

$$\text{(III)}: \text{cyclohexanone, C-2 portant } OH \text{ et } CH_2{-}CH_2{-}CN$$

$$\text{(IV)}: \text{cyclohexanone, C-2 portant } OH \text{ et } CH_2{-}CH_2{-}CONH_2$$

O
CH$_2$—CH$_2$—COOH
OH

(V)

O
O
O

(VI)

Par hydrolyse de (IV), on aboutit, non pas à l'acide (V), mais à la lactone (VI) qu'on peut aussi obtenir par action de la cyclohexanolone sur l'acrylate de méthyle, l'addition nucléophile étant suivie d'un départ spontané d'alcool méthylique.

Méthyl-4 heptanol-4 one-5 nitrile $C_8H_{13}O_2N$ (II) : liquide, $É_{0,5}$ 106-107°; d_4^{25} 1,040; n_D^{25} 1,4510. Le spectre infrarouge présente des bandes caractéristiques à 2,95 μ (OH), à 4,45 μ (CN) et à 5,8 μ (C=O).

Cyanoéthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{13}O_2N$ (III) : liquide huileux, $É_{0,3}$ 123°; d_4^{25} 1,160; n_D^{25} 1,4930; s'hydrate rapidement à l'air humide en l'amide correspondant.

Carboxyaminoéthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{15}O_3N$ (IV) : cristaux, F 177° (alcool); très soluble dans l'eau. Le spectre infrarouge montre des bandes caractéristiques à 2,95 μ (OH), à 5,8 μ (C=O) et à 3,15 et 6,1 μ ($CONH_2$) alors que la bande correspondant à la fonction nitrile a disparu.

Lactone de l'(hydroxy-1' céto-2' cyclohexyl)-3 propanoïque $C_9H_{12}O_3$ (VI) : aiguilles, F 59° (alcool absolu-éther de pétrole); $É_{0,3}$ 130°; *Oxime*, paillettes, F 124°; *semicarbazone*, cristaux, F 206°.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. COLONGE et P. BRISON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2723.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de nitriles γ-éthyléniques.* Note (*) de M. **Henri Cottin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les homologues du pentène-4 nitrile sont préparés à partir du cyanacétate d'éthyle sodé, par action successive d'un halogénure d'alcoyle et du chlorure d'allyle. Après décarboxylation, on isole le nitrile.

Dans une Note déjà ancienne ([1]), nous avions indiqué la préparation du pentène-4 nitrile, à partir du cyanacétate d'éthyle et du chlorure d'allyle, et étudié sa réduction en amine et sa cyclisation en α-méthylpyrrolidine. Pour étendre ces réactions à des pentènes-4 nitriles α-alcoylés, nous avons été amené à préparer ces nouveaux nitriles à partir du cyanacétate d'éthyle, suivant la méthode décrite par Gagnon et ses collaborateurs ([2]). En faisant agir sur la cyanacétate d'éthyle sodé en milieu alcoolique, un halogénure d'alcoyle, le produit (I) obtenu est à nouveau sodé et, par action du chlorure d'allyle, on arrive assez facilement, et avec des rendements de 80 %, aux nouveaux esters : les α-alcoyl α-allylcyanacétates d'éthyle (II).

$$\underset{\text{(I)}}{H-\overset{COOC_2H_5}{\underset{R}{C}}-CN} \xrightarrow[\text{(Na)}]{CH_2=CH-CH_2Cl} \underset{\text{(II)}}{CH_2=CH-CH_2-\overset{COOC_2H_5}{\underset{R}{C}}-CN} \xrightarrow{OH^-} \underset{\text{(III)}}{CH_2=CH-CH_2-\underset{R}{CH}-CN}$$

L'ordre de condensation des divers halogénures n'est pas indifférent au rendement de la réaction en esters attendus; nous avons déjà indiqué ([3]) la formation de dérivés diallylés lorsqu'on condense le chlorure d'allyle; il est donc indispensable d'opérer d'abord avec l'halogénure d'alcoyle saturé avant de faire réagir le chlorure d'allyle. Cependant, avec le radical butyle, il est difficile d'éviter la formation de dérivé dibutylé (25 %) et ce phénomène a été constaté par M. Lamant ([4]) dans l'action du bromure de butyle sur le sel monosodé du cyanacétate d'éthyle en solution dans le diméthylformamide.

Pour obtenir le nitrile (III), nous avons utilisé la méthode ordinaire de saponification par la soude à 10 % à froid. Cette méthode convient pour les premiers termes, mais pour saponifier les esters des allylbutyles et allylisopropyles cyanacétiques, il faut chauffer légèrement, et ce chauffage diminue le rendement de la réaction par formation de résidu goudronneux : la décarboxylation par pyrolyse de l'acide pâteux et sec, n'évite pas la décomposition du nitrile avec départ d'acide cyanhydrique. Les rendements sont parfois abaissés à 40 %.

Les tableaux suivants indiquent les principales constantes et les analyses des allyl-alcoylcyanacétates d'éthyle (tableau I) et des nitriles γ-éthyléniques α-alcoylés (tableau II).

Tableau I. — $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(CN)(R){-}COOC_2H_5$.

R.	Formule brute.	É (°C/mm).	d_4^t.	n_D^t.	N % calc.	N % trouvé.
CH_3	$C_9H_{13}O_2N$	118/25	$0,972^{19}$	$1,4362^{19}$	8,38	8,02
C_2H_5	$C_{10}H_{15}O_2N$	120/22	$0,957^{19}$	$1,4351^{19}$	7,73	7,58
n-C_3H_7	$C_{11}H_{17}O_2N$	132/28	$0,949^{21}$	$1,4377^{21}$	7,17	7,26
Iso-C_3H_7....	$C_{11}H_{17}O_2N$	130/28	$0,956^{20}$	$1,4423^{20}$	7,17	6,92
C_4H_9	$C_{12}H_{19}O_2N$	143/28	$0,936^{21}$	$1,4400^{21}$	6,70	6,82

Tableau II. — $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CN)(R)$.

R.	Formule brute.	É (°C/mm).	d_4^t.	n_D^t.	N % calc.	N % trouvé.
CH_3	C_7H_9N	148/760	$0,832^{17}$	$1,4204^{17}$	14,73	14,43
C_2H_5	$C_7H_{11}N$	157/760	$0,822^{18}$	$1,4232^{18}$	12,84	12,75
n-C_3H_7	$C_8H_{13}N$	95/28	$0,836^{19}$	$1,4318^{19}$	11,38	11,72
Iso-C_3H_7....	$C_8H_{13}N$	88/28	$0,834^{19}$	$1,4323^{19}$	11,38	11,67
C_4H_9	$C_9H_{15}N$	102/30	$0,838^{20}$	$1,4360^{20}$	10,21	9,80

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) R. Paul et H. Cottin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1939, p. 626.

(2) P. E. Gagnon et coll., *Canad. J. Research*, 26, 1948, p. 503.

(3) H. Cottin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1061.

(4) M. Lamant, Communication orale à la Société Chimique de France, Section « Rennes-Nantes-Angers », 6 mai 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale de Médecine et de Pharmacie, Angers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des nitriles aromatiques δ-cétoniques. Passage aux pipéridines.* Note (*) de MM. **Rémi Longeray, Alain Vigier** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogénation catalytique sous pression ordinaire des nitriles aromatiques δ-cétoniques conduit à des pipéridines, dont la structure a été vérifiée.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé la préparation d'oxo-4 phényl-1 pentane carbonitriles, composés susceptibles de donner directement les pipéridines correspondantes par hydrogénation à la pression ordinaire en présence de nickel Raney (A); cette hydrogénation s'effectue dans l'alcool éthylique, la température étant maintenue à 50-60°. Nous avons cyclisé, suivant la même technique, des nitriles aromatiques dérivant de cétones cycliques (B). Henecka [2] a signalé une réduction du même type avec l'oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile sous pression (80 kg/cm²) à 100°.

$$C_6H_5{-}CH(CN){-}C(R)(R'){-}C(R'')(R'''){-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{(A)} \text{pipéridine : } C_6H_5{-}CH{-}CH_2{-}NH{-}CH(CH_3){-}C(R'')(R){-}C(R)(R')$$

$$C_6H_5{-}CH(CN){-}CH_2{-}CH{<}(CO)(CH_2)_n \xrightarrow{(B)} C_6H_5{-}CH(CH_2{-}NH{-}CH){-}CH_2{-}CH{<}(CH_2)_n$$

$$C_6H_5{-}CH(CN){-}CH_2{-}C(C_2H_5)(CO{-}CH_3)(COOC_2H_5) \xrightarrow{(C)} C_6H_5{-}CH(CH{=}N{-}C(CH_3){=})CH_2{-}C(C_2H_5)(COOC_2H_5)\ \text{(VI)}$$

$$\text{(VI)} \xrightarrow{(D)} C_6H_5{-}CH(CH{=}N{-}C{-}CH_3)CH_2{-}CH(C_2H_5)\ \text{(VII)} \longrightarrow C_6H_5{-}CH(CH_2{-}NH{-}CH{-}CH_3)CH_2{-}CH(C_2H_5)\ \text{(II)}$$

Dans le cas où le radical R‴ est remplacé par un groupement carbéthoxy [2], [3], on obtient la tétrahydropyridine (C).

Nous avons pu ainsi vérifier la structure pipéridinique des produits de réduction en synthétisant l'éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II); par hydrogénation (C) l'acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle,

composé déjà décrit [4], conduit au carbéthoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VI) qui, par saponification et décarboxylation (D) donne l'éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VII) qu'on transforme en éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II) par hydrogénation; les constantes, les picrates, et les spectres infrarouges du composé (II), préparé par les deux voies différentes (A et D) sont identiques.

Les résultats sont exprimés dans le tableau suivant :

Nitriles δ-cétoniques.	Produits d'hydrogénation.	Rdt %.
Oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile ($R = R' = R'' = R''' = H$)	Méthyl-2 phényl-5 pipéridine [2]	79
Méthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile ($R = R' = R'' = H$; $R''' = CH_3$)	Diméthyl-2.3 phényl-5 pipéridine (I)	83
Éthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile ($R = R' = R'' = H$; $R''' = C_2H_5$)	Éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine (II)	75
Diméthyl-2.2 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile ($R = R' = CH_3$; $R'' = R''' = H$)	Triméthyl-2.3.3 phényl-5 pipéridine (III)	76
(Cyclopentylone-2')-2 phényl-1 éthane carbonitrile ($n = 3$)	Cyclopentano-2.3 phényl-5 pipéridine (IV)	76
(Cyclohexylone-2')-2 phényl-1 éthane carbonitrile ($n = 4$)	Cyclohexano-2.3 phényl-5 pipéridine (V)	82
Acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle ($R = R' = H$; $R'' = C_2H_5$; $R''' = CO_2Et$	Carbéthoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine (VI)	69

Diméthyl-2.3 phényl-5 pipéridine $C_{13}H_{19}N$ (I). — $É_1$ 101°; d_4^{25} 0,966; n_D^{25} 1,5297; picrate, F 240° (alcool).

Éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 pipéridine $C_{14}H_{21}N$ (II). — $É_1$ 107°; d_4^{25} 0,972; n_D^{25} 1,5280; picrate, F 244-246° (alcool).

Triméthyl-2.3.3 phényl-5 pipéridine $C_{14}H_{21}N$ (III). — $É_{0,5}$ 87°; d_4^{25} 0,960; n_D^{25} 1,5239; picrate, F 203° (alcool).

Cyclopentano-2.3 phényl-5 pipéridine $C_{14}H_{19}N$ (IV). — $É_{0,5}$ 125-130°; d_4^{25} 1,026; n_D^{25} 1,5550; picrate, F 164° (alcool).

Cyclohexano-2.3 phényl-5 pipéridine $C_{15}H_{21}N$ (V). — $É_{0,5}$ 142-143°; F 47° (éther de pétrole); picrate, F 212° (alcool).

Carbéthoxy-3 éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine $C_{17}H_{23}O_2N$ (VI). — $É_{0,5}$ 132°; d_4^{25} 1,056; n_D^{25} 1,5238; picrate, F 129° (alcool).

Éthyl-3 méthyl-2 phényl-5 tétrahydro-3.4.5.6 pyridine $C_{14}H_{19}N$ ((VII). — $É_{0,5}$ 105°; d_4^{25} 0,988; n_D^{25} 1,5365; picrate, F 166° (alcool).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) R. Longeray et J. Dreux, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.

(2) H. Henecka, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 104.

(3) N. F. Albertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3816.

(4) A. Vigier et J. Dreux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3598.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques esters des acides éthyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl, n-hexyl et cyclohexylboriques.* Note de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Préparations et principales constantes physiques de quinze esters alkylboriques.

Après avoir envisagé, dans le cadre d'une étude magnétooptique, le cas des esters orthoboriques $B(OR)_3$ (1), nous avons étudié un certain nombre d'esters alkylboriques $RB(OR')_2$ avec $R = C_2H_5$, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}, n-C_6H_{13}, C_6H_{11}.

La plupart de ces esters n'ayant, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune description dans la littérature (2), (3), (4), (5), il nous a paru intéressant d'en préciser les préparations et d'en indiquer les principales constantes physiques.

D'une façon générale ces composés sont préparés soit par estérification de l'acide correspondant $RB(OH)_2$ soit par transestérification d'un ester de poids moléculaire inférieur.

La préparation des acides $RB(OH)_2$ se fait, conformément à la méthode de Snyder et coll. (6), par action du dérivé organomagnésien R.MgBr sur un très léger excès de borate de méthyle au sein de l'éther anhydre et à —70°. Le mélange réactionnel est traité, après un repos de 12 h, par une quantité convenable d'acide sulfurique à 10 %. Après décantation la couche aqueuse abandonnée pendant plusieurs jours laisse déposer des cristaux d'acide $RB(OH)_2$; la solubilité dans l'eau étant relativement faible, la quantité de produit ainsi récupérée reste minime. Au contraire, la couche éthérée permet d'isoler des quantités importantes soit d'acide soit d'ester alkylborique.

Dans le premier cas on ajoute 20 ml d'eau à l'extrait résultant de la concentration de la couche éthérée. Après évaporation de l'éther, le résidu laisse déposer, par refroidissement, des cristaux d'acide $RB(OH)_2$. Après filtration et recristallisation, les cristaux sont séchés sur acide sulfurique à 65 % (8). Ils présentent alors les points de fusion instantanés suivants : 161-162° ($R = C_2H_5$); 105-106° (n-C_3H_7); 92-93° (n-C_4H_9); 93-94° (n-C_5H_{11}) 87-88° (n-C_6H_{13}); 115-116° (C_6H_{11}). Ces acides estérifiés par les alcools convenables conduisent aux esters correspondants.

Dans le deuxième cas, on obtient directement les esters $RB(OR')_2$ en ajoutant un excès d'alcool à l'extrait éthéré et en procédant à une distillation lente de l'ensemble. Le rendement est sensiblement plus élevé (45 à 70 %) que dans le premier cas (40 à 50 %). C'est ainsi que nous avons obtenu les esters nos 1, 4, 7, 8, 10, 12 et 14. La transestérification de ces composés nous a conduit aux autres esters envisagés (nos 2, 3, 5, 6, 9, 11, 13 et 15).

Notons ici que nous avons aussi préparé le composé n° 8 par la méthode de Brindley et coll. ([4]) c'est-à-dire par action du bromure de butylmagnésium sur le borate de butyle puis par distillation de la couche éthérée résultant d'une hydrolyse. L'échantillon obtenu est identique à celui résultant de la préparation indiquée précédemment mais le rendement de l'opération est sensiblement inférieur (40 %).

Tous les esters ont été purifiés par rectification en utilisant une colonne à douze plateaux. Ils se présentent sous forme de liquides incolores, miscibles aux solvants organiques usuels (éther, acétone, benzène, etc.). Nous avons pu constater qu'aucun de ces esters ne forme de composé d'addition avec la pyridine. Si, d'autre part, il est toujours possible de régénérer les acides $RB(OH)_2$ par hydrolyse des esters correspondants $RB(OR')_2$, il apparaît que ceux-ci sont beaucoup moins sensibles aux traces d'humidité que les esters orthoboriques $B(OR)_3$.

Les principales constantes physiques de ces esters se trouvent rassemblées dans le tableau I. Nous avons aussi indiqué la teneur en bore de ces produits déterminée, suivant la méthode de Pflaum et Wenzke ([7]), par fusion oxydante à la bombe de Parr et dosage volumétrique de l'acide borique en présence de mannite.

TABLEAU I.

N°	Formule.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calc.	B % trouvé.
1.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	92/20	0,8238	1,4080	5,81	5,77
2.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_6H_{13})_2$	133/10	0,8212	–	4,47	4,45
3.	$C_2H_5B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	168/20	0,8325	1,4276	4,00	3,95
4.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	102/20	0,8237	1,4106	5,40	5,37
5.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_6H_{13})_2$	135/9	0,8283	–	4,22	4,18
6.	$n\text{-}C_3H_7B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	121/0,7	0,8372	1,4299	3,80	3,78
7.	$n\text{-}C_4H_9B(OCH_3)_2$	39/20	0,8281	1,3935	7,95	7,89
8.	$n\text{-}C_4H_9B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	108/13	0,8210	1,4165	5,05	5,02
9.	$n\text{-}C_4H_9B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	132/0,9	0,8331	1,4316	3,62	3,60
10.	$n\text{-}C_5H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	144/1,5	0,8294	1,4167 (*)	4,74	4,72
11.	$n\text{-}C_5H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	156/0,7	0,8342	1,4323	3,46	3,42
12.	$n\text{-}C_6H_{13}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	145/21	0,8283	1,4231	4,46	4,41
13.	$n\text{-}C_6H_{13}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	196/1,5	0,8357	1,4338	3,35	3,33
14.	$C_6H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_4H_9)_2$	89/0,5	0,8773	1,4395	4,50	4,45
15.	$C_6H_{11}B(O\text{-}n\text{-}C_7H_{15})_2$	145/0,6	0,8749	1,4498	3,33	3,31

(*) Mesure effectuée à 25°C.

Précisons enfin que toutes les opérations de préparation et de purification ont été réalisées en atmosphère d'azote débarrassé de toute trace d'oxygène et d'eau par passage à travers une solution sodique de pyrogallol puis à travers de l'acide sulfurique concentré.

([1]) J.-P. LAURENT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3785.

([2]) B. M. MIKHAILOV et T. A. SHCHEGOLEVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1955, p. 1039; 1956, p. 508; 1957, p. 1107.

(3) P. B. Brindley, W. Gerrard et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2957.
(4) M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1956, p. 961.
(5) B. M. Mikhailov et A. V. Bazhenova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1959, p. 68.
(6) H. P. Snyder, J. A. Kuck et J. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 105.
(7) D. J. Pflaum et H. H. Wenzke, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 4, 1932, p. 392.
(8) Le séchage sous vide en présence de P_2O_5 conduit aux anhydrides $(RBO)_n$.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les variations de l'équidistance des plans de Grandjean avec le titre des mélanges de p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif.* Note (*) de MM. **René Cano** et **Pierre Chatelain**, transmise par M. Jean Wyart.

Pour différents mélanges de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif, le pas de la structure hélicoïdale cholestérique varie en raison inverse du titre en produit actif. Comme nous avions déjà trouvé que le pouvoir rotatoire variait linéairement avec l'inverse de ce titre, nous sommes en bon accord avec la formule simplifiée de De Vries qui prévoit la proportionnalité entre le pas et le pouvoir rotatoire.

La structure, généralement admise, d'une plage homogène cholestérique présentant le pouvoir rotatoire est la suivante : dans un plan perpendiculaire à l'axe d'isotropie et situé à la cote z de la face inférieure, les longues molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle ont leurs directions d'allongements parallèles les unes aux autres et parallèles au plan; leur orientation commune fait un angle φ, proportionnel à z, avec l'orientation des molécules situées dans le plan de cote $z = 0$. Le monocristal cholestérique a donc une structure hélicoïdale de pas p_N défini par la relation $\varphi = 2\pi z/p_N$. Cette structure hélicoïdale, qui paraît être liée à la présence d'un carbone asymétrique dans la molécule cholestérique, ressemble beaucoup à celle des plages tordues de Mauguin [1], avec la différence que pour les nématiques la torsion totale reste inférieure à 90°, alors que pour les cholestériques elle est proportionnelle à l'épaisseur et peut atteindre plusieurs milliers de degrés.

Dans un mélange de *p*-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif, on peut admettre que les molécules inactives s'arrangent comme celles d'un corps nématique, c'est-à-dire qu'elles se placent parallèlement à leurs voisines, alors que les molécules actives s'empilent comme celles d'un corps cholestérique, de telle sorte que la torsion du milieu est due uniquement aux molécules dissymétriques.

Partons du corps cholestérique pur, soit m_c la masse contenue dans un volume délimité par un petit cylindre de 1 cm² de section située dans un plan de cote $z =$ Cte et de hauteur p_{Nc} correspondant à une torsion de 2π; si nous ajoutons à la masse m_c du cholestérique une masse m_n du corps nématique, il faudra, pour obtenir une torsion de 2π, que le volume envisagé ci-dessus ait une hauteur p_{Nm} telle qu'il contienne encore une masse m_c de cholestérique, donc que sa masse totale m_m soit égale à $m_c + m_n$. Comme les molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif et inactif ont la même masse moléculaire et sensiblement les mêmes dimensions, on peut admettre que les densités sont les mêmes. Il en résulte que

$$\frac{p_{Nc}}{p_{Nm}} = \frac{m_c}{m_c + m_n} = \tau, \qquad \text{d'où} \quad p_{Nm} = \frac{p_{Nc}}{\tau} = \frac{K}{\tau}.$$

C'est cette proportionnalité du pas à l'inverse du titre que nous avons cherché à vérifier en mesurant les pas des structures correspondant à des

titres différents et en admettant, comme cela se fait d'habitude, que le pas est égal au double de l'équidistance de ce qu'on appelle les plans de Grandjean ([2]).

Lorsqu'on examine au microscope polarisant du cyanobenzalaminocinnamate d'amyle fondu à l'état mésomorphe dans un clivage frais de mica on voit une série de lignes fines, confondues avec des lignes d'égale épaisseur, que Grandjean a interprété comme figurant les intersections par une face du coin de plans équidistants et parallèles à l'autre face. S'il est très facile d'obtenir, par cette méthode, des plans de Grandjean, il est beaucoup plus difficile de les mesurer. Il faut faire un relevé topographique de la fente au moyen des franges de Newton et supposer qu'elle ne se déforme pas lors de l'introduction du cristal-liquide. Pour éviter cette déformation et nous débarrasser de la biréfringence due au support, nous avons collé deux feuillets de mica se compensant exactement sur un plan de verre et deux autres sur les faces d'une lentille plan-convexe cylindrique se compensant presque parfaitement étant donné le grand rayon de courbure de la lentille. Nous avons pu ainsi mesurer l'équidistance des plans en utilisant les pouvoirs rotatoires précédemment déterminés ([3]). Cette méthode a l'inconvénient d'ajouter à la mesure les erreurs faites sur le pouvoir rotatoire.

La solution idéale était d'obtenir des plans de Grandjean réguliers entre deux verres l'un plan, l'autre convexe; malheureusement, dans ces conditions, ou la structure à plans ne s'établit pas ou, si elle se développe, les bords des plans sont toujours peu continus et déchiquetés, ce qui les rend impropres à toutes mesures. Mica et verre frotté orientant de façon analogue les corps nématiques, nous avons pensé à utiliser des parois frottées pour réaliser des préparations cholestériques. C'est ainsi qu'entre plan et lentille plan-convexe cylindrique nous avons obtenu des plans de Grandjean très nets, voire aussi beaux qu'entre micas *à condition que la direction de frottement soit maintenue rigoureusement constante* sur chacune des surfaces limitant la préparation.

Résultats des mesures (*). (Erreur 5 %).

τ	0,123.	0,233.	0,368.	0,549
d	2,80 μ	1,35 μ	0,85 μ	0,60 μ
p_N	5,60 μ	2,70 μ	1,70 μ	1,20 μ
K	0,69	0,63	0,63	0,66

τ indique le titre de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif dans un mélange d'actif et d'inactif; d l'équidistance des plans de Grandjean; p_N, le pas correspondant et K le produit $\tau \times p_N$.

(*) Nous n'indiquons pas la température car sa variation n'entraine pas, pour les mélanges étudiés, une modification sensible de l'équidistance des plans.

La valeur moyenne de K, 0,65, présentant avec les valeurs trouvées des écarts ne dépassant pas 5 %, la proportionnalité du pas à l'inverse du titre est vérifiée avec une bonne approximation.

Dans la Note antérieure, déjà citée ([3]), nous avions trouvé que le pouvoir rotatoire variait linéairement avec l'inverse du titre. Mauguin ([1]) le premier, a étudié la propagation de la lumière suivant l'axe de l'hélice dans une structure hélicoïdale en partant des équations de Maxwell; il a donné les équations différentielles régissant cette propagation dans le cas général, mais n'a poussé les calculs que dans le cas où le pas est très supérieur à la longueur d'onde, c'est-à-dire dans le cas des plages tordues nématiques. De Vries ([4]) a repris les équations de Mauguin et les a développées dans le cas où p_N est de l'ordre de grandeur des longueurs d'ondes lumineuses, ce qui a lieu pour les cholestériques. Il a donné l'expression du pouvoir rotatoire spécifique en fonction de la longueur d'onde, du pas et des indices n_1 et n_2 du feuillet élémentaire formé des molécules parallèles. Dans le cas de nos mélanges, on peut admettre que n_1 et n_2 sont très sensiblement les mêmes, que le feuillet élémentaire soit constitué par des molécules de cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif ou inactif; comme de plus p_N est assez grand vis-à-vis de λ, la formule de De Vries indique qu'en première approximation le pouvoir rotatoire est proportionnel au pas, donc inversement proportionnel au titre. C'est très sensiblement ce que nous avons observé; ainsi s'explique le résultat en apparence paradoxal que nous avions trouvé ([3]) : *le pouvoir rotatoire d'une préparation cholestérique formée par un mélange de molécules symétriques et dissymétriques est d'autant plus élevé que la teneur en molécules dissymétriques est plus faible.*

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) C. Mauguin, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 34, 1911, p. 71.

([2]) F. Grandjean, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 71.

([3]) R. Cano, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1139.

([4]) H. De Vries, *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 219.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Montpellier.)

GÉOLOGIE. — *La date du transport des terres noires de Limagne révélée par l'analyse pollinique.* Note (*) de M. **Louis Gachon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La plupart des terres noires de Limagne sont des « sols rendziniformes de transport fluviatile ou continental » (1) qui sont formés de matériaux ayant subi une évolution pédologique avant d'être érodés et rassemblés au pied des côteaux limagnais. Leur transport a débuté avec les premiers défrichements du Néolithique et résulte donc d'une érosion anthropique.

A la périphérie Sud de la Grande Limagne, au lieu-dit Marmillat situé dans le marais de Lempdes, à 5 km à l'Est de Clermont-Ferrand, il existe des sédiments pollinifères dont quelques niveaux ont fait l'objet d'études isolées (2). Nous avons repris en détail l'analyse pollinique de ces dépôts qui fournissent des indications précieuses sur la date du transport des terres noires de Limagne.

La nature des sédiments rencontrés est la suivante :

1° à la base, plus de 2 m de limons colluviaux provenant des marno-calcaires stampiens;

2° 0,50 m de vase grise faiblement structurée, à nombreux canalicules sur l'emplacement d'anciennes racines;

3° 0,20 m de vase blanchâtre très riche en Diatomées d'eau douce;

4° un lit tourbeux de 5 à 7 cm d'épaisseur;

5° 1,50 m de terre noire, très argileuse, à structure stable de type polyédrique qui présente à sa base des agrégats de terre ayant subi l'action du feu; il s'agit là d'un trait exceptionnel consécutif à l'incendie du marais.

Ces sédiments, lacustres et palustres, sont pollinifères depuis le sommet du limon sous-jacent jusqu'au tiers inférieur de la terre noire. Le diagramme pollinique obtenu confirme dans l'ensemble l'évolution paléobotanique trouvée à Sarliève (3), à savoir :

1° Phase du Pin marquée par le développement extraordinaire des Chénopodiacées (150 %) (4) et par l'apparition du Chêne et de l'Orme.

2° Phase du Noisetier-Chênaie mixte qui caractérise le réchauffement postglaciaire. Les pollens herbacés diminuent alors que les Graminées prennent la place des Chénopodiacées. Puis le Coudrier atteint un maximum élevé (298 %), en même temps que l'Orme (21 %), tandis que le Tilleul apparaît.

3° Phase de la Chênaie mixte avec le maximum du Chêne (63 %), correspondant au minimum des pollens herbacés dans la vase à Diatomées. Puis le Hêtre et le Sapin apparaissent dans le niveau tourbeux, alors que le Tilleul est maximum (6 %) et que les herbacés s'élèvent brusquement à 60 %. Ensuite, les Céréales et peu après le Châtaignier font leur apparition dans la terre noire.

4° Phase de la Fagabietaie marquée par la prédominance initiale du Hêtre et finale du Sapin ; ces deux espèces représentent jusqu'à 73 % des pollens forestiers.

5° Phase finale diversifiée qui s'ébauche au sommet du diagramme à 1,05 m de profondeur par une seconde poussée brutale des pollens herbacés (282 %).

Les différences, d'ailleurs très faibles, relevées entre les diagrammes polliniques de Marmillat et de Sarliève sont au nombre de trois principales. La plus forte représentation des Chénopodiacées à la base du profil, et celle du Sapin vers le sommet, nous paraissent dues toutes les deux à la situation géographique de Marmillat, au pied d'un versant Nord, soumis plus tardivement à la dénudation du sol sous l'effet de la solifluxion, et favorable ultérieurement au Sapin. En outre, le colluvionnement terreux est plus précoce à Marmillat où il débute à la fin de la Chênaie mixte.

Pour l'étude des phénomènes géomorphologiques récents, plus particulièrement du transport des terres noires de Limagne, le site de Marmillat paraît propice, car il est situé immédiatement au pied d'un versant de pente moyenne (100 m de dénivellation relative sur 1,5 km de distance), et aussi parce que le bassin d'accumulation colluviale est limité à quelques dizaines d'hectares, contrairement à Sarliève.

A la base du profil étudié, les limons supérieurs sont d'âge tardiglaciaire, car ils sont remplacés par la vase grise alors que les courbes polliniques du Chêne et du Noisetier amorcent leur poussée brutale. Peu à peu, avec la prise de possession du sol par la Chênaie mixte, la pédogenèse est devenue plus active, confirmant certaines observations antérieures (5) sur l'âge postglaciaire des sols de Limagne. Dans le même temps, l'intensité de l'érosion mécanique s'est ralentie et a atteint son minimum lors du dépôt de vase blanche, où la présence de Diatomées indique des eaux claires et limpides.

Ultérieurement, le développement de l'agriculture et de l'élevage, témoigné par la poussée des espèces herbacées, Graminées prairiales surtout, et par l'apparition des Céréales et du Châtaignier, a modifié l'équilibre pédo-climatique au bénéfice de l'érosion et a abouti au colluvionnement des terres noires. Le début du transport de ces sols est légèrement postérieur au maximum du Tilleul et à l'apparition du Hêtre et du Sapin, c'est-à-dire qu'il remonte au début du Néolithique. Mais c'est surtout après les défrichements généralisés de l'âge du fer que les terres noires de Limagne se sont accumulées au pieds des versants sur des épaisseurs atteignant jusqu'à 3 et 4 m.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) D. Collier, *Ann. Agron.*, 1949, p. 1.
(2) A. Rudel et G. Lemée, *Rev. Sc. Nat. Auv.*, 21, 1955, p. 27.
(3) L. Gachon, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 174.
(4) Pourcentages rapportés à la somme des pollens forestiers, Noisetier et Saule exclus.
(5) L. Glangeaud, *C. R. S. Soc. géol. Fr.*, 1940, p. 52.

(*I. N. R. A., Station d'Agronomie du Massif Central, Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une discordance à affinités saaliennes dans le massif de Dora-Maïra (Alpes cottiennes piémontaises).* Note (*) de M. **Pierre Vialon**, transmise par M. Léon Moret.

Le « massif cristallin interne » de Dora-Maïra forme l'ossature de base des Alpes cottiennes franco-italiennes. Des recherches récentes nous ont permis de mettre en évidence à divers niveaux de ce vaste ensemble cristallophyllien des horizons détritiques [1]. Cependant, jusqu'à maintenant, leur signification précise ne pouvait faire l'objet que d'hypothèses demandant à être vérifiées. Or nous venons de découvrir tout récemment des jalons importants vers la compréhension de ces séries.

Lorsqu'on étudie de façon détaillée la bordure occidentale du massif cristallin, composé de gneiss et surtout de micaschistes plus ou moins albitisés, on est frappé de rencontrer constamment un niveau de gneiss à faciès caractéristique, qu'on peut qualifier de repère. Il est, en effet, toujours situé au contact des formations surincombantes, soit réputées triasiques (quartzites, dolomies), soit de la zone des schistes lustrés (calcschistes, quartzomicaschistes albitiques). Cet horizon a pu être suivi, dans la région étudiée, depuis la hauteur du val Pô au Sud jusqu'à celle de la vallée de Susa au Nord. La puissance du niveau gneissique considéré est souvent faible (0,50 à 2 m), mais peut parfois devenir importante (20 à 30 m); cependant, ces variations d'épaisseur sont fréquemment compliquées par de nombreux replis ou des écaillages qui paraissent multiplier localement le niveau. Il s'agit d'un gneiss se débitant en dalles souvent parfaites dont le plan de foliation, verdâtre et luisant, est fréquemment bosselé. En effet, de nombreux yeux de feldspaths potassiques de toutes tailles (0,5 à 5 cm) s'insèrent entre les feuillets phylliteux composés d'un mica blanc à reflets verdâtres (phengite ?) et qui confèrent localement à la roche une grande schistosité. Le quartz est généralement très subordonné et très dispersé; il n'y a jamais de vraie biotite. Parfois apparaissent dans ce faciès homogène de petits bancs lenticulaires de quartzites feldspathiques ou des lits micaschisteux uniquement composés surtout de grandes lamelles de mica blanc et de quartz.

Novarese [2] avait déjà fait mention autrefois de la grande continuité de ce « gneiss ocellé à muscovite », situé « constamment au contact direct des strates inférieures des calcschistes » dans la haute vallée de la Germanasca. Tout en notant ce que ces gneiss avaient d'exceptionnel, il ne leur donna aucune signification précise et les intégra au groupe inférieur des micaschistes et gneiss albitiques de Dora-Maïra. Il en fit un terme de passage aux « gneiss glanduleux », qualificatif sous lequel, lorsqu'ils sont cartographiés, ils sont désignés sur la carte géologique italienne [3].

L'explication de ce faciès de gneiss si continu a pu être trouvée dans une coupe faite au Sud de la Punta Raccias, entre le col Clapier et le Monte Bolong, sous la ligne de crête séparant le haut bassin de la Germanasca de celui du Chisone (cartes au 1/25 000e Massello et Perosa Argentina).

A la base de cette coupe on rencontre des micaschistes gris chloriteux, ici associés à des amphibolites, et qui constituent d'ailleurs la majeure partie du massif de Dora-Maïra. Il s'agit d'une série monoclinale de direction moyenne Nord-125°-Est et à pendage vers le Sud-Ouest de 45°. Au-dessus de ce socle, après un niveau broyé sporadique et de faible épaisseur (0,30 m), intervient en discordance angulaire une série détritique d'une trentaine de mètres de puissance. Elle a une direction moyenne Nord-10°-Est et un pendage Ouest de 25°. De bas en haut elle montre les horizons suivants :

— 4 à 5 m de quartzites arkosiques, peu micacés, localement à gros galets de quartzites;

— 20 m environ de gneiss œillés du type que nous avons décrit plus haut, à nombreuses passées de quartzites. Dans les gneiss apparaissent par zones des galets variés, peu étirés et non classés, aux dimensions comprises entre 5 et 30 cm. Ces galets sont généralement quartzitiques, parfois noirs, mais on rencontre aussi des éléments amphiboliques.

Le ciment gneissique à yeux feldspathiques peut par endroits s'enrichir en phyllites vert clair et prendre un aspect franchement micaschisteux.

Ce type de gneiss œillé, situé dans ce cadre, correspond à ce que nous nommerons désormais le *gneiss type Clapier*, du nom du col près duquel se situe cette coupe.

— Le sommet de ces « gneiss Clapier » passe progressivement à des quartzites massifs et purs, localement à fantômes de galets de quartz (1 à 2 m).

Au-dessus des quartzites, les faciès « schistes lustrés » interviennent brusquement sous forme de calcschistes massifs, mais ils se prolongent très peu et laissent la place vers le haut à un nouveau niveau de gneiss à faciès Clapier parfois très laminés. Ces bancs passent là encore progressivement à des quartzites blancs qui se situent à la base d'une falaise d'une dizaine de mètres composée de dolomies jaunes et fines réputées triasiques. Au-delà de cette barre, les schistes lustrés prennent toute leur extension, bientôt envahis par les roches vertes variées formant le sommet de la Punta Raccias.

L'examen des roches constituant cette coupe nous conduit à penser que les « gneiss Clapier » sont des formations d'origine détritique, très vraisemblablement des grès feldspathiques. Ceux-ci ont subi un métamorphisme faible, équivalent à celui des schistes lustrés, le faciès œillé étant uniquement dû à l'abondance originelle des débris feldspathiques dans le sédiment.

Des coupes analogues à celle que nous venons de décrire ne sont pas fréquentes. Cependant, à une dizaine de kilomètres plus au Nord, entre Roreto et le massif de roches vertes du Rocciavre, dans les hauts vallons de Rouen et della Balma (carte au 1/25 000e Roreto Chisone), il nous a été possible de rencontrer des discordance et succession analogues. Ainsi ces coupes privilégiées permettent de comprendre le cas plus général, où les « gneiss Clapier », localement à niveaux à galets (val Carbonieri, haut Pellice) paraissent se trouver en continuité, d'une part avec les micaschistes sous-jacents et d'autre part avec les formations triasiques ou les schistes lustrés sus-jacents.

Nous pouvons donc logiquement penser que la série des gneiss à « faciès Clapier » est une série détritique reposant localement en discordance de ravinement sur les formations inférieures de Dora-Maïra. Son passage vers le haut à des formations triasiques et la faiblesse du métamorphisme qui l'affecte, semblent en outre être des arguments de poids en faveur de l'âge néopermien de cette série. La discordance présente donc de fortes analogies avec la discontinuité saalienne décrite en Vanoise par F. Ellenberger [4].

(*) Séance du 16 octobre 1961.

[1] P. Vialon, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1886.

[2] V. Novarese, *Boll. del R. Comitato geol. d'Italia*, 3e série, 6, fasc. 3, 1895, p. 253 à 282.

[3] *Cartes géologiques d'Italie au* 1/100 000e, no 55 (Susa) et no 67 (Pinerolo).

[4] F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise* (*Thèse*) (*Mém. Carte géol. Fr.*, 1958).

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

STRATIGRAPHIE. — *Données stratigraphiques nouvelles sur la « fenêtre » de Castelvecchio (Alpes maritimes italiennes). Découverte d'une « croûte phosphatée » à Rosalines.* Note (*) de M. **Jean-Paul Bloch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de croûtes phosphatées contenant des Globigérines et des Rosalines permet de caractériser, dans la région de Castelvecchio, une série Malm-Crétacé-Nummulitique, de type briançonnais, directement transgressive sur le Trias, différente de la série uniquement triasique formant la couverture de la « fenêtre ».

Dans une première étude (1), nous avions pu montrer que les schistes gréso-calcaires de la région de Castelvecchio (« flysch » de Castelvecchio) apparaissent nettement en « fenêtre » sous les terrains qui les encadrent. Les recherches poursuivies depuis, dans le secteur qui va de Torino à Garessio, nous permettent de préciser l'âge de cette série et des marbres et conglomérats qui lui sont subordonnés.

A. *Les calcaires marmoréens et les conglomérats.* — Ceux-ci sont figurés sur la carte géologique Albenga-Savona, soit comme calcaires permiens (XCP), soit comme Trias moyen (Tm); mais beaucoup des affleurements n'ont pas été distingués du Priabonien (pr).

Ces calcaires plus ou moins bien lités ont des faciès très variables. Le plus courant est constitué par un marbre très clair et même blanc pur; souvent veiné de rouge, il rappelle alors le « marbre de Guillestre » (par exemple, sous Castelvecchio, en bordure de la route). L'abondance de pigment rouge est parfois telle que la roche prend une teinte rose plus ou moins sombre; ailleurs, ce pigment se localise en petits lots ou filonnets constitués uniquement d'oligiste. Très fréquemment *gréseux*, le calcaire montre, soit de simples exsudations quartzeuses, soit, lorsque la phase détritique est abondante, des lits siliceux en relief sur les surfaces rocheuses (Punta Alzabecchi). Dans ce dernier faciès des taches sombres millimétriques correspondent à de petits galets dolomitiques.

De plus, le faciès peut devenir localement franchement *conglomératique* (le long de la petite route qui conduit à Cerisola-Albenga) avec galets bien arrondis, de l'ordre du centimètre, essentiellement de dolomie grise du Trias, associés à des galets de quartzites werféniens, de quartz roses de même provenance, ainsi que de « liparite ». La pâte calcaire, très recristallisée, est de couleur crème. C'est indubitablement un faciès latéral des marbres plus ou moins gréseux, car, sous le village de Crisola et en bordure de la route sous Castelvecchio, on voit déjà le calcaire marmoréen gréseux se charger de petits éléments dolomitiques.

B. *Croûte phosphatée* (« Hard-ground ») (2). — A la surface des marbres jurassiques une croûte roussâtre sépare le marbre des calcschistes.

On l'observe en de nombreux points : à la Punta Alzabecchi sous la route, le long du chemin qui va de Cerisola à la Costa (feuille de Nasino, 88,8×25,9), au-dessus et au Nord de Carpe, à la surface des rochers calcaires; sur la rive droite du Rio del Ponte (feuille de Zuccarello, 85,6×34,4), etc. Au microscope cet enduit est constitué de phosphate amorphe (colophanite), associé à des concrétions calcaires en éventail d'origine algale; des petits éléments d'un calcaire de structure très fine sont emballés dans le ciment phosphaté. Des débris de Globigérines et de Rosalines permettent d'attribuer un âge Crétacé supérieur à cette formation, sans qu'on puisse être plus précis. Ce « hard-ground » phosphaté est analogue à celui que nous avons décrit le long de la côte ligure, ainsi qu'à ceux qui sont fréquents dans le domaine briançonnais typique.

C. *Les schistes gréso-calcaires.* — Le faciès le plus fréquent peut s'observer le long de la route descendant du col de San Bernardo vers la mer; il est formé de calcaire schisteux gris noir à très nombreuses exsudations quartzeuses; les surfaces sont légèrement lustrées en raison de l'apparition d'un peu de séricite. Ce faciès est habituellement très contourné et froissé et il est impossible d'y établir une stratigraphie.

Moins fréquent est le faciès constitué par des schistes noirs à nombreuses exsudations quartzeuses. Ils sont encore calcaires, mais la phase argilo-gréseuse prédomine. Ce faciès affleure le long de la nouvelle route qui descend de Pratto vers Erli, dans le lacet avant de traverser le Rio Vernea, sur le flanc nord du col de San Bernardo et aussi dans la tranchée de la route au col de Scravaïon. Plus couvert de végétation, il s'observe moins facilement que le faciès calcschisteux; en outre, ces terrains schisteux glissent facilement sur les pentes. Dans ce faciès schisteux noir sont emballés des calcaires massifs noirs et quelques lentilles de microbrèches dans lesquelles, à Bergalla et à Zuccarello, ont été trouvés quelques débris de Nummulites et d'Orthophragmines.

D. *Conclusion.* — La découverte de la croûte phosphatée fossilifère recouvrant tous les affleurements de marbres fournit pour la première fois une base sérieuse à la stratigraphie des terrains de la « fenêtre de Castelvecchio ». Celle-ci se présente de la façon suivante :

— Marbres et conglomérats à éléments triasiques : Jurassique (Malm sans doute par comparaison avec les faciès briançonnais) [3];

— Croûte phosphatée : Crétacé supérieur;

— Série des schistes gréso-calcaires : Crétacé supérieur à la base (calcschistes); Nummulitique à la partie supérieure (schistes calcaires noirs avec lentilles de calcaire noir et microbrèches).

On est donc en présence d'une série à caractère nettement briançonnais.

Rapports des marbres avec le Trias. — Un fait remarquable est l'association constante des marbres jurassiques aux quartzites werféniens. Dans le tournant de la route Albenga-Savona, à Berioli, on voit une lame de 4 à 5 cm de marbre blanc gréseux reposer sur des quartzites blancs. Il s'agit

d'un contact normal : la continuité des couches est parfaite et aucune des manifestations classiques d'une surface de repos tectonique n'est visible (pas de zone broyée, pas d'exsudation calcitique, ni de filonnets de calcite).

A Castelvecchio, les marbres à petits galets de dolomie très dispersés reposent sur un peu de Trias dolomitique à faciès anisien (ancienne carrière le long de la route Albenga-Garessio), en légère discordance; celle-ci amène d'ailleurs, sous la route, les marbres directement sur les quartzites qui forment toute la masse principale du rocher de Castelvecchio.

Dans la région de Cerisola toutes les lames de calcaire marmoréen sont associées à des faciès à plaquettes violettes du Werfénien. Il en est de même dans la région au Sud de Garessio.

Ainsi le Jurassique de la « fenêtre » apparaît transgressif sur le Trias inférieur et même sur le Werfénien. Ce caractère le rapproche du Jurassique que j'ai précédemment décrit le long de la côte ligure. On peut donc définir un domaine qui s'étend, au minimum, depuis les abords de Garessio jusque dans le Finalese où une érosion intense (peut-être localement incomplète) de la couverture calcaro-dolomitique du Trias moyen a précédé le dépôt du Malm dont les conglomérats témoignent encore de l'activité de cette érosion. Cette disparition sans doute partielle du Trias moyen est, à notre avis, une des clefs qui permet de comprendre les dispositifs apparemment désordonnés qu'on observe à l'Est du Tanaro, jusqu'à la mer.

Enfin nous devons souligner que la série qui constitue le cœur de la « fenêtre » est très nettement différente de la série uniquement triasique (et peut-être néo-permienne) de couverture. Les marbres jurassiques toujours associés aux schistes gréso-calcaires n'ont jamais été observés en dehors des affleurements de ces derniers. Nous pouvons trouver là un nouvel argument en faveur de l'existence d'une vraie fenêtre tectonique; on ne comprendrait pas, en effet, que de simples failles verticales puissent mettre en contact des séries aussi différentes que celle décrite ici et celle des massifs qui ceinturent le domaine des schistes gréso-calcaires.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J.-P. Bloch, P. Fallot et M. Lanteaume, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3083; J.-P. Bloch, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1961, n° 3, p. 63.

(2) Des échantillons recueillis par Flavio Raciti, auquel j'avais fait part de la découverte de ces « hard-grounds » et que j'avais guidé sur le terrain, ont permis la publication d'une belle microphotographie dans le guide des excursions de la 61e *Adunanza Estiva della Sosietà Geologica Italiana*.

(3) M. Lemoine, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1960, n° 5, p. 102.

(Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude minéralogique de la fraction argileuse des sédiments cénomaniens et sidérolithiques du Nord du Détroit Poitevin.* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La construction de diagrammes triangulaires à partir des données fournies par les diffractogrammes de nombreuses argiles du Nord du Détroit Poitevin permet des comparaisons et des corrélations intéressantes.

J'ai déterminé la nature minéralogique de nombreuses argiles du Nord du Détroit du Poitou (feuilles géologiques de Poitiers et de Bressuire.)

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre « C. G. R. ».

Les résultats sont fournis sous la forme de trois diagrammes triangulaires (*fig.* 1, 2 et 3) construits selon un procédé indiqué précédemment [1].

La figure 1 groupe des points correspondants à des échantillons d'argiles sidérolithiques, et de sédiments récoltés dans des poches de calcaires jurassiques de la feuille de Poitiers.

La caractéristique de ce premier groupe réside dans le fait que la kaolinite en est le minéral prédominant.

Sur le second diagramme (*fig.* 2), figure un ensemble de sédiments cénomaniens. On constate que cette assise est particulièrement riche en montmorillonite. Il faut signaler que j'ai réuni, ici, deux formations primitivement séparées. D'une part des échantillons provenant du Cénomanien tel qu'il a été cartographié sur la feuille de Bressuire, d'autre part un ensemble de sédiments provenant du secteur d'Airvault (Deux-Sèvres). C'est dans certains de ces derniers, primitivement rattachés au Tertiaire, que j'ai trouvé antérieurement de la glauconie [2]. L'homogénéité minéralogique de ces deux formations constitue un argument supplémentaire pour considérer une partie du secteur d'Airvault comme une zone témoin de la transgression cénomanienne.

Enfin, sur une troisième figure (*fig.* 3), j'ai réuni les résultats concernant une trentaine d'échantillons récoltés dans diverses carrières de la feuille de Bressuire et dont la position stratigraphique n'est pas toujours très nette

Deux groupes de points sont nettement séparés, sur ce diagramme, l'un correspondant à des sédiments essentiellement kaoliniques, l'autre à des argiles riches en montmorillonite.

Établir une corrélation directe entre ces deux groupes de points et les deux catégories de sédiments définis par les figures 1 et 2 demande une certaine prudence.

Si, pour diverses considérations stratigraphiques, considérations renforcées par des mesures de radioactivité naturelle, d'une part, et par ces déterminations minéralogiques, d'autre part, je pense pouvoir affirmer que les échantillons recueillis dans la région de Boussais et dans les environs

de la Ferrière-en-Parthenay appartiennent au type « sidérolithique », il n'en est pas de même pour les sédiments de Viennay et de Salle-Guibert.

On constate, sur la figure 3, que les quinze échantillons récoltés à Viennay

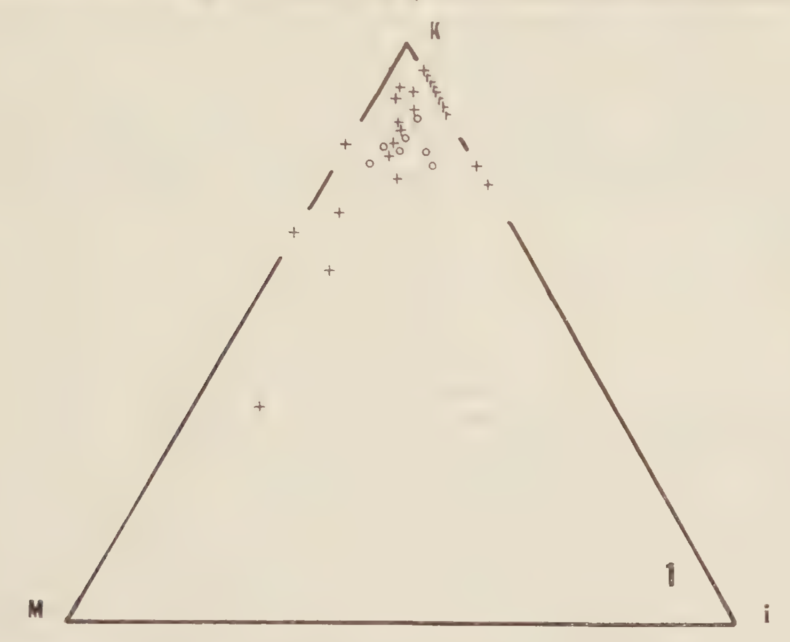


Fig. 1. — Sédiments de la feuille de Poitiers.
Argiles sidérolithiques et argiles des poches des calcaires jurassiques.

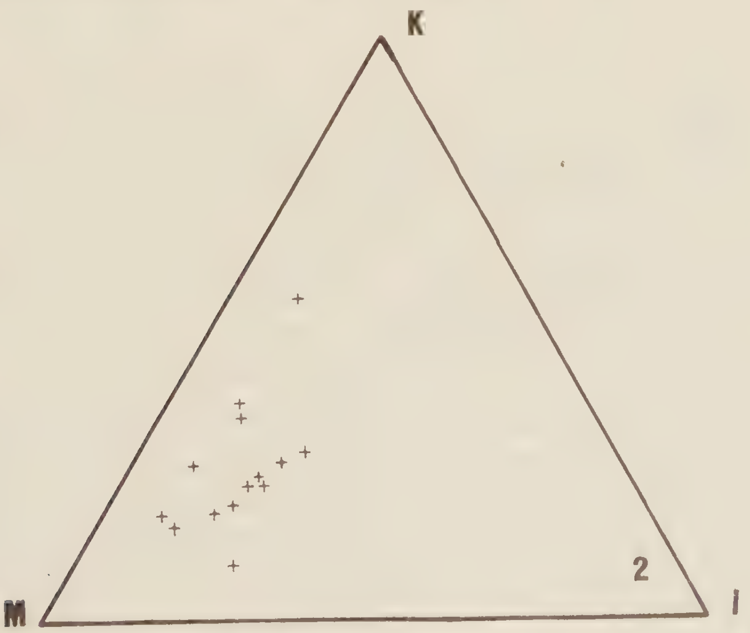


Fig. 2. — Fraction argileuse des sédiments cénomaniens de la feuille de Bressuire.

(et qui sont représentés par des croix) se répartissent de manière sensiblement égale dans les deux nuages de points. Il est possible que dans cette grande cuvette, au-dessus du Briovérien et des argiles d'altération qui en

proviennent, se soient successivement déposées des formations cénomaniennes puis sidérolithiques, ce qui expliquerait la présence d'argiles riches en montmorillonite et d'autres nettement kaoliniques. Cependant, d'autres études me semblent indispensables avant de conclure.

En ce qui concerne les argiles de Salle-Guibert, le fait qu'elles soient surtout constituées (en dehors d'une mince couche superficielle) de montmorillonite n'est en aucun cas un argument suffisant pour en faire du Cénomanien. La stratigraphie de la région indique clairement qu'il s'agit de tertiaire.



Fig. 3. — Sédiments variés de la feuille de Bressuire, dont l'âge (Cénomanien ou Sidérolithique) est sujet à discussions.
Croix : sédiments de Viennay (Deux-Sèvres);
Cercles : sédiments de la région de Broussais;
Cercles pleins : sédiments des environs de la Ferrière-en-Parthenay;
× : sédiments de la Salle Guibert.

Malgré ces difficultés, il reste que l'étude minéralogique des argiles peut, dans de nombreux cas, constituer une méthode intéressante pour distinguer le Cénomanien et le Sidérolithique, ce qui, sur la feuille de Bressuire, est un problème délicat. La représentation par les diagrammes triangulaires de ces compositions minéralogiques constitue d'autre part un moyen parlant pour établir ces comparaisons.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
(1) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 148.
(2) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2256.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

HYDROGÉOLOGIE. — *De l'action des agents tensioactifs sur la perméabilité des roches et des sols.* Note (*) de M. **Robert Plégat**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Au cours de mesures de perméabilité et de porosité de terrains meubles destinés à l'épandage il a été mis en évidence l'influence de produits modifiant les actions moléculaires de surface (tensioactifs ou « détergents » du commerce).

Aussi bien pour des échantillons étudiés en laboratoire que dans le terrain en place, le débit :

— augmente dans les sables;

— diminue dans les sables fins argileux.

Une fraction de centimètre cube par litre d'eau de détergent industriel suffit pour que le phénomène soit sensible.

Il semble que cette différence d'effet soit due à l'importance plus ou moins grande que prennent les phénomènes capillaires dans le déplacement des liquides entre les particules minérales.

Si ces dernières laissent entre elles un espace suffisant, le facteur dominant est l'écoulement gravifique; les tensions superficielles qui freinent le mouvement de l'eau doivent alors être réduites.

Si, au contraire, les distances intergranulaires sont petites, la majeure partie du liquide se déplace par capillarité dont l'effet est alors diminué (cas des terrains non saturés), d'où réduction du débit.

Ces premières constatations ont conduit à la mise en route d'expériences plus précises destinées à étudier l'influence qualitative et quantitative de divers corps tensioactifs sur les écoulements dans les terrains saturés ou non.

Sont également suivies les relations avec la porosité utile et les autres caractéristiques physiques ou mécaniques des sols, ainsi que les réactions avec les complexes humiques et les colloïdes.

Ces travaux font actuellement l'objet d'une thèse de 3e cycle au Centre d'Études et de Recherches hydrogéologiques de la Faculté des Sciences de Montpellier.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(Centre d'Études et de Recherches hydrogéologiques, Faculté des Sciences, Montpellier.)

GÉOCHIMIE. — *Application de la méthode des additions successives au dosage, par spectrographie d'émission dans l'arc, du bore en trace dans les roches silicatées.* Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

Dosage spectrographique du bore par la méthode des additions successives. Les quantités ajoutées sont incorporées à la poudre de graphite servant à la dilution. Application à six roches de compositions variées et vérification des résultats par colorimétrie.

Nous avons décrit précédemment (1) une méthode de dosage par spectrographie d'émission dans l'arc de plusieurs éléments en trace dans les roches silicatées. Cette méthode est basée sur le principe des additions successives, les quantités ajoutées étant incorporées au cours d'une attaque sulfofluorhydrique de la roche. Cette technique n'est plus utilisable pour des éléments qui se volatilisent au cours de l'attaque et c'est, en particulier, le cas du bore.

Si l'on veut appliquer le principe des additions successives au dosage de cet élément, il est alors nécessaire de procéder différemment : nous incorporons les quantités de bore ajoutées, à la poudre de graphite servant à la dilution de l'échantillon. Pour effectuer un dosage, nous opérons de la façon suivante : la roche étudiée est pulvérisée puis calcinée à 900°C au four électrique. Cette opération a pour but principal d'éviter une décomposition violente dans l'arc.

Nous faisons quatre prises d'essai et chacune d'elles est diluée avec deux fois son poids de poudre de graphite. Au préalable, ces poudres ont été imprégnées de quantités connues et croissantes de bore sous forme de solution de borate de sodium. Ces mélanges sont excités dans l'arc par un courant continu stabilisé de 8 A pendant une durée de 60 s. Avec chaque prise d'essai nous effectuons trois prises de spectres indépendantes. Nous mesurons les intensités des raies analytiques, en utilisant comme étalon interne le béryllium ajouté en proportion constante à toutes les poudres de graphite. Les raies choisies sont 2 497,7 Å pour le bore et 2 348,6 Å pour le béryllium.

Les calculs des teneurs cherchées et des dispersions correspondantes ont été conduits selon les principes déjà indiqués (1). Nous avons constaté, dans tous les cas, qu'il existe une relation linéaire entre les intensités mesurées et les concentrations en bore.

Nous avons appliqué cette technique à cinq roches sédimentaires silicatées de compositions minéralogiques différentes, grès, marnes, argiles. Le tableau I donne, en parties par million, les teneurs déterminées dans ces roches et les dispersions σ % correspondantes. On constate que celles-ci varient de 6 à 10 %. Compte tenu de la précision admise dans le dosage

des éléments en trace, cette reproductibilité peut être considérée comme satisfaisante.

Tableau I.

Échantillon.	Spectrographie. Teneurs en 10^{-6}.	σ %.	Colorimétrie (teneurs en 10^{-6}).
1	120	10	133
2	72	6	65
3	86	7	73
4	330	6	300
5	167	10	165

Ces résultats peuvent naturellement être entachés d'erreurs systématiques. Remarquons que, dans ces dosages, le bore ajouté et le bore contenu dans la roche ne sont pas dans le même état de combinaison chimique. Il est donc possible qu'ils se volatilisent à des températures différentes. Dans ces conditions, il est nécessaire de fixer avec soin l'intensité du courant d'excitation : nous avons constaté que des intensités inférieures à 8 A conduisent à des résultats très dispersés, alors que des intensités plus élevées donnent sensiblement les mêmes résultats.

Pour s'assurer de l'exactitude de la méthode, nous avons fait les mêmes dosages par une voie entièrement différente, la colorimétrie. Pour cela, après attaque alcaline de la roche et reprise par l'acide sulfurique, le bore est distillé sous forme d'ester méthylborique ([2]). On effectue ensuite la colorimétrie par la quinalizarine. Les résultats de ces dosages figurent à côté des déterminations spectrographiques dans le tableau I. La reproductibilité calculée à partir des résultats obtenus par répétition d'un même dosage colorimétrique est de l'ordre de 10 %.

Si l'on tient compte des dispersions de chacune des deux méthodes, on constate le bon accord des valeurs données indépendamment par chacune d'elles et, en particulier, on ne remarque aucune erreur systématique. Dans les limites fixées par sa précision, nous avons ainsi l'assurance de l'exactitude de notre méthode spectrographique.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) P. Maurel et C. Ruppli, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3854.

([2]) H. Werner, *Z. anal. Chem.*, 168, 1959, p. 266.

(*Laboratoire de Minéralogie, 1, rue Victor-Cousin, Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Nouvelles possibilités offertes par la mesure de l'amplitude des signaux radioélectriques des satellites artificiels.* Note (*) de M. **Jonathan Mass**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Sous la réserve d'utiliser des satellites dont la polarisation de l'émission est circulaire, on montre que, par l'étude de l'effet Faraday, on peut déduire l'orientation du satellite ainsi que l'amplitude réelle de l'onde reçue, indépendamment de cette orientation.

Il est possible d'utiliser l'effet Faraday agissant sur les émissions radioélectriques d'un satellite artificiel, afin de mettre en évidence deux données intéressantes, observables particulièrement dans les bandes de fréquences relativement basses (20, 40, 54 et 108 MHz) utilisées dans ces émissions :

1° Orientation du satellite;

2° Mesure de l'amplitude du signal reçu, indépendamment de l'orientation du satellite.

Pour cela, il est nécessaire que les antennes du satellite soient alimentées de façon à créer une polarisation circulaire. C'est le cas actuellement de plusieurs satellites américains tels que 1959 *Iota* 1. Par exemple, la polarisation de l'onde électromagnétique émise par une antenne à dipôles croisés (alimentés avec un déphasage de 90°) est une polarisation elliptique dont l'excentricité et le sens de rotation dépendent de l'angle φ entre la normale au plan des dipôles et la direction du rayon (*figure*). Si la valeur maximale du champ électrique reçu est E_{max} la valeur minimale sera

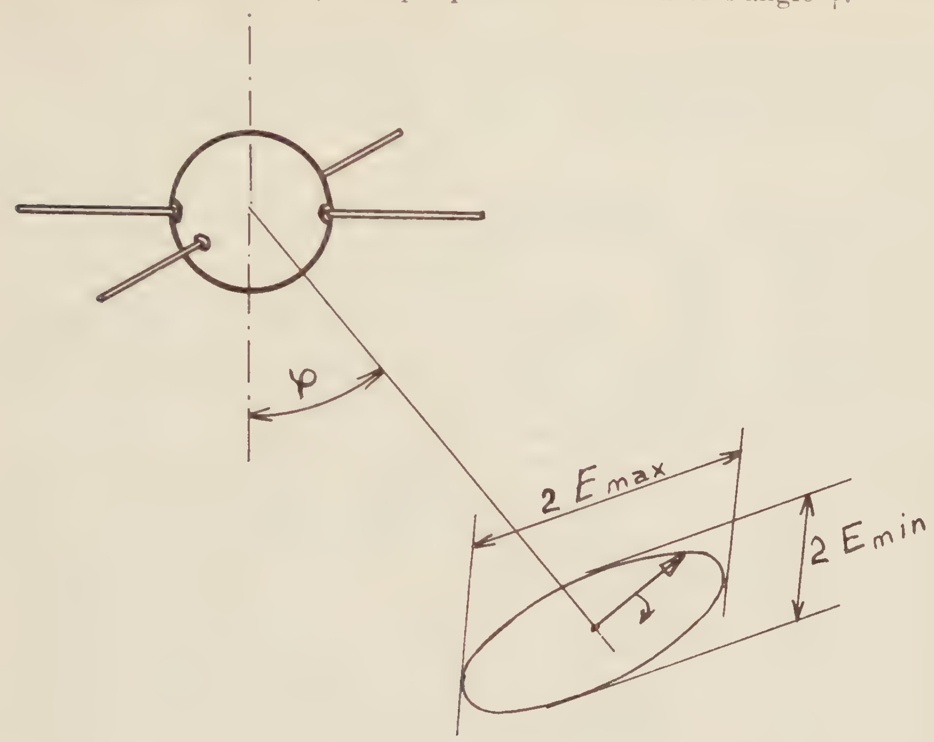
$$E_{min} = E_{max} \cos \varphi.$$

Quand φ égale 0° ou 180°, la polarisation devient circulaire. Quand φ égale 90°, la polarisation devient linéaire. Le changement de signe de E_{min} quand φ dépasse 90° correspond à un renversement du sens de la rotation.

Il est bien connu que l'onde électromagnétique qui traverse l'ionosphère est divisée par l'effet du champ magnétique terrestre, ce qui a pour effet de faire tourner l'ellipse au fur et à mesure que l'onde pénètre dans l'ionosphère (effet Faraday). Quand le satellite se déplace sur son orbite, la rotation totale de la polarisation varie. Avec une antenne de réception linéaire, ce phénomène produit un fading. La période de ce fading est de l'ordre de 4 à 120 s, pour des fréquences allant de 20 à 108 MHz.

L'effet Faraday pour un satellite à polarisation circulaire produit un fading de profondeur variable selon la variation de l'angle φ. Quand le satellite est vu sous une direction normale au plan des dipôles ($\varphi = 0$), la polarisation reçue est circulaire et le fading Faraday enregistré est nul. Quand le satellite est vu suivant le plan des dipôles, la polarisation reçue est linéaire et l'effet Faraday donne des minimums nuls. Dans les conditions ci-dessus, les maximums du fading Faraday sont dans tous les cas indépendants de l'orientation. Le rapport entre un minimum et la moyenne

entre les deux maximums voisins est alors égal, avec une erreur négligeable, à $E_{min}/E_{max} = \cos\varphi$, ce qui permet de mesurer l'angle φ.



La courbe qui relie les maximums n'est pas influencée par l'orientation du satellite en première approximation (on a supposé une polarisation vraiment circulaire dans le satellite). On peut utiliser cette courbe pour établir le diagramme de rayonnement de l'antenne de réception et pour faire des mesures sur l'absorption ionosphérique, si le diagramme de l'antenne de réception est bien connu, selon une méthode indiquée par E. Vassy ([1]).

A la fonction $\varphi(t)$ mesurée, correspond une seule orientation de l'axe du satellite dans l'espace, si l'on suppose, d'une part, que celle-ci est fixe dans l'espace pendant le passage et, d'autre part, que l'orbite est connue. Cette détermination est également possible si le satellite effectue un mouvement périodique autour d'un axe de direction fixe. Un moyen de trouver l'orientation instantanée consiste à faire des mesures simultanées de l'angle φ par la méthode décrite, en deux endroits différents dont la distance est de l'ordre de grandeur de la hauteur du satellite.

Notons cependant, qu'un satellite muni d'une antenne dipôle comme par exemple les *Spoutniks I* et *III*, donne toujours une valeur nulle comme minimum du fading Faraday, tandis que les maximums dépendent de l'orientation. Par suite, l'orientation de ces satellites est plus difficile à obtenir d'après l'analyse des signaux reçus.

(*) Séance du 16 octobre 1961.
([1]) E. Vassy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4189.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Palmiers. Développement de l'embryon chez le* Chamærops humilis *L.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'étude des lois embryogéniques, jusqu'alors inconnues chez les Palmiers, conduisent à classer le *Chamærops humilis* L. dans le mégarchétype IV. Par sa tétrade en A_1, il se range dans les Proarchétypes et apparaît ainsi à la fois primitif et assez spécialisé, caractères qu'on accorde généralement à la famille des Palmiers.

Johansen, dans son important Ouvrage, *Plant Embryology*, doit reconnaître, au paragraphe consacré aux Palmales, l'absence totale de données embryogéniques relatives à ce groupe. Seule la structure de l'embryon adulte a fait l'objet d'une longue étude de L. Gatin [1]. Ce dernier a analysé notamment la formation des initiales au sommet radiculaire : très généralement absentes chez l'embryon adulte, celles-ci n'apparaissent que lors de la germination de la plantule; l'initiale du plérome s'individualise d'abord, puis, à partir d'un massif méristématique homogène (zone M de Gatin, Guttenberg), prennent naissance les initiales de l'écorce et de la coiffe. Cette dernière présentant une certaine extension, L. Gatin avait cru pouvoir discerner une coléorhyse chez les Palmiers. Comme l'ont bien montré Guttenberg et ses collaborateurs (1957), cette formation n'existerait que chez les Graminées [2].

L'absence de données embryogéniques sur cette grande famille des régions chaudes, vient, sans nul doute, des difficultés inhérentes à leur étude. Cependant il m'a été possible, chez le *Chamærops humilis* L., de déterminer la marche du développement embryonnaire aux stades les plus démonstratifs.

La première paroi de segmentation de l'oosphère (*fig.* 1 et 2), après fécondation, est transversale. Dans les deux blastomères *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire ainsi formé, les cloisons sont normales à la première paroi horizontale, donnant naissance à une tétrade en A_1 (*fig.* 3). Les deux cellules supérieures de cette tétrade, par des cloisons encore normales à la première paroi, produisent quatre quadrants groupés dans un plan horizontal (*fig.* 7 et 8) ou bien, par des cloisonnements transversaux, quatre quadrants superposés (*fig.* 9). A la génération suivante, ces quadrants se segmentent sans ordre précis, par des cloisons à direction verticale ou horizontale (*fig.* 10 à 13) pour constituer, avec plus ou moins de régularité, deux étages superposés d'octants, *l* et *l'* (*fig.* 11 et 13).

En *l*, les octants supérieurs prennent des parois tantôt anticlines (*fig.* 13 et 15), obliques ou horizontales (*fig.* 13, *à gauche*), tantôt périclines (*fig.* 17). Les segmentations suivantes, diversement orientées, conduisent à la formation de deux assises (*fig.* 17 à 19), puis de trois assises (*fig.* 20 à 21), ensuite de quatre (*fig.* 23) et très peu après à la constitution d'un massif cellulaire n'offrant aucune différenciation intérieure (*fig.* 26).

En *l'*, de même, on assiste à la formation de deux assises (*fig.* 19, 20 et 21), puis de trois (*fig.* 22 et 23), puis d'un plus grand nombre (*fig.* 26). Au stade de la figure 26, entre les zones *l* et *l'* apparaît une échancrure latérale, qui sépare d'un côté le cotylédon et de l'autre le point végétatif, la partie hypocotylée et vraisemblablement les initiales du cylindre central au sommet radiculaire. Puis *l'* se divise activement (en pointillé les zones de forte croissance, *fig.* 26 et 27) donnant à l'embryon adulte sa forme en toupie (*fig.* 28).

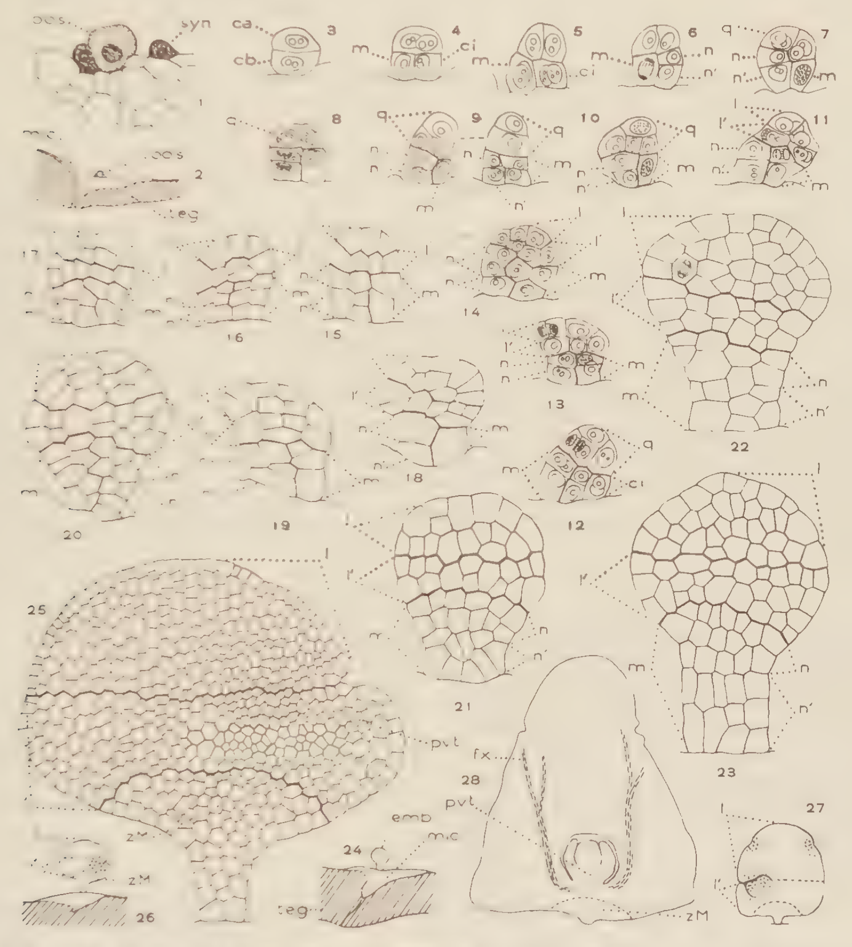


Fig. 1 à 28. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *oos*, oosphère; *syn*, synergide; *mic*, micropyle; *teg*, tégument ovulaire; *emb* et *fx*, embryon et ses faisceaux; *zM*, zone méristématique de Gatin; *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l* et *l'*, octants supérieurs et octants inférieurs; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *pvt*, cône végétatif de la tige. (G × 195; 100 pour 25; 15 pour 2, 24, 26, 27 et 28).

Les blastomères inférieurs, *m* et *ci*, de la tétrade se partagent généralement par des cloisons transversales (*fig.* 6, 7, 8, 10, 11 et 13); en *ci*, les cloisons font apparaître les deux segments *n* et *n'*. Quant à la marche ultérieure de la segmentation, il est délicat, voire impossible, de la déterminer

avec précision; il est ainsi difficile de délimiter la filiation cellulaire aux dépens de m, de n et de n'; cependant, en suivant la limite de n et de n', on peut établir que, aux dépens de n et des éléments supérieurs de m, se différencie une zone qu'on peut considérer comme à l'origine d'une région hypophysaire génératrice de *iec* et de la portion médiane de la coiffe (« zone méristématique M » de Gatin), tandis que, aux dépens de n' et des éléments inférieurs de m, se constituerait un court suspenseur massif (*fig.* 6 à 23).

Ces données conduisent à classer le *Chamærops humilis* dans le mégarchétype IV, défini par la formule $cb = s + co + iec$. Plus précisément, par sa tétrade en A_1, il constitue le premier Proarchétype connu de ce quatrième mégarchétype, où sont classés déjà les Typhacées ([3]), ([4]), Joncacées ([5]), ([6]) et Cypéracées ([4]), ([7]). Ce rapprochement, s'il ne révèle pas à nos yeux une parenté directe entre ces familles (la marche des divisions y est très différente), montrerait cependant que « les diverses lignées de Monocotylédones appartiennent à un même stock ancestral » (L. Emberger). Les lois du développement de cette espèce sont, de plus, remarquables par le mélange d'un caractère très évolué (*cb* n'intervient pratiquement pas dans la construction du corps de la plante) et d'une particularité primitive ([8]) (cloisonnement vertical en *cb*).

L'embryon du *Chamærops humilis* apparaît ainsi, à la fois archaïque et assez spécialisé, caractères qu'on s'accorde généralement, d'après les données anatomiques et organographiques, à reconnaître à la famille des Palmiers.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 3, 1957, p. 191-315.

([2]) *Botanische Studien* (Jena), 7, 1957, p. 1-39.

([3]) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 198.

([4]) *Flora*, 149, 1960, p. 243-281.

([5]) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 705.

([6]) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 80, 1933, p. 51-69.

([7]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2125.

([8]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536 et 2045.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étiolement et activités oxydasiques chez quelques Solanacées. Phénoloxydases.* Note (*) de M. **Louis Pequin** et Mme **Charlotte Lacave-Beauchamp**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étiolement s'accompagne chez les plantes étudiées de modifications des activités des phénoloxydases. Ces activités, rapportées à l'azote protéique, augmentent dans les organes étiolés.

Nous nous proposons dans cette Note de préciser l'influence de l'étiolement sur les activités du complexe phénolase. Dans ce but, deux Solanacées ont été retenues : *Capsicum annuum* L. var. *longum* et *Solanum Melongena* L.

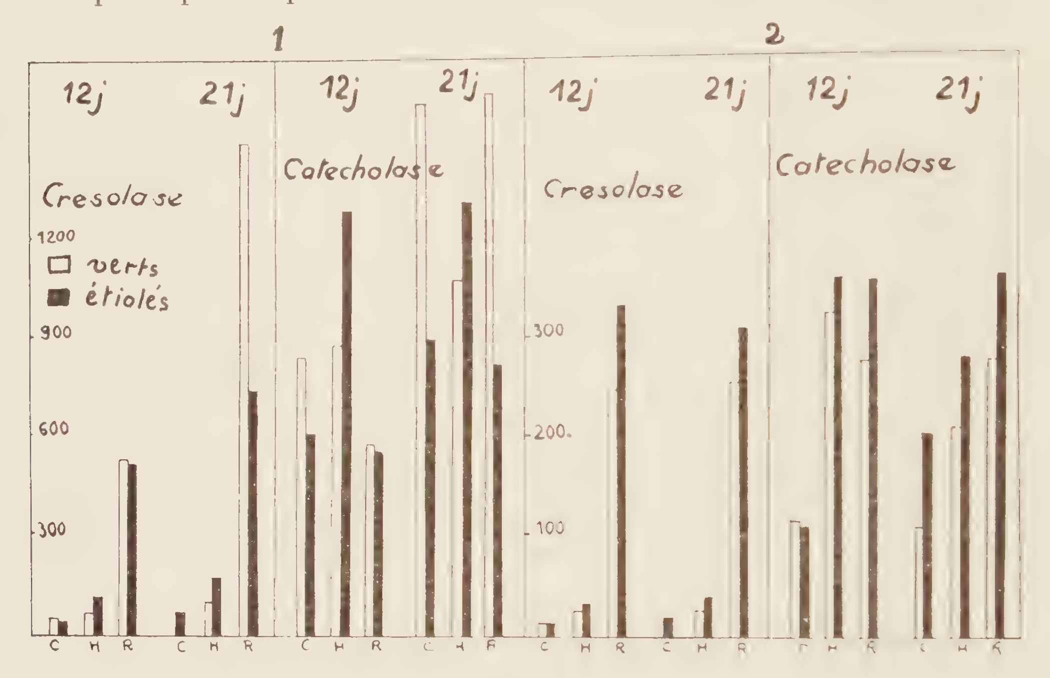
Les cultures sont effectuées sur vermiculite avec liquide nutritif de Hoagland au 1/10e. Les graines, imbibées 16 h dans l'eau distillée à 25°, germent en 5 jours, à l'obscurité. Dès l'apparition des radicules, les plantules sont réparties en deux lots, dont l'un reste à l'obscurité jusqu'à la récolte; l'autre est soumis à des photopériodes de 15 h (éclairement de 5 500 lx) alternant avec des nuits de 9 h. Toutes les autres conditions sont identiques pour les deux lots : température : 25°; humidité : 80 %. Deux stades ont été retenus pour la récolte : 12 et 21 jours. Les plantules étiolées sont récoltées en chambre noire (lumière orange non phototropique); pour les témoins verts, la récolte a toujours lieu à la fin de la période d'illumination. Les divers organes isolés (racines, hypocotyles, cotylédons) sont séchés sous vide à la température ordinaire sur chlorure de calcium. Les activités du complexe phénolase furent déterminées par la méthode manométrique de Warburg, l'azote protéique par la technique du micro-Kjeldahl à partir du matériel sec, broyé juste avant emploi. Pour la détermination des activités enzymatiques, les conditions expérimentales étaient les suivantes :

	Crésolase.	*o*-diphénolase.
Substrat	*p*-crésol	Pyrocatéchol
Concentration en substrat	M/50	M/50
Volume total (ml)	2	2
Tampon	Phosphate/acide citrique	Phosphates Sörensen
pH	6,2	6,5
Matériel végétal (mg)	5,3	20
Température (°C)	25	25
Oscillations par minute	100	100
Durée en minutes	60	60

Dans les conditions précitées, les activités crésolase et catécholase sont représentées par le volume d'oxygène fixé par le substrat en présence du catalyseur, pendant 10 mn. Pour la crésolase, ce volume est calculé

à partir de l'instant où s'établit le proportionnalité directe entre l'absorption d'oxygène et le temps; pour la catécholase, c'est le volume fixé au cours des dix premières minutes qui est retenu. Les activités ainsi définies n'ont pas de valeur absolue mais suffisent pour la comparaison des propriétés enzymatiques entre plantes vertes et étiolées.

Du 12e *au* 21e *jour*, les plantules étiolées entières ne présentent pas de changement dans les rendements en matériel sec et dans les teneurs en azote protéique. Le poids sec et la richesse en protéines diminuent dans les



cotylédons mais augmentent d'une quantité égale dans les hypocotyles dont l'élongation est anormale. Les différences de poids entre organes verts et étiolés deviennent considérables à 21 jours. Si les activités enzymatiques sont rapportées à 1 g de matière sèche, elles paraissent plus élevées dans les organes étiolés que dans les verts; mais ce mode d'expression ne tient pas compte des inégalités de poids. Il nous a paru plus significatif d'exprimer les résultats par rapport au nombre d'organes : dans les graphiques 1 et 2, les activités sont rapportées au poids sec de 100 organes ou à l'azote protéique de 100 organes.

Crésolase. — L'étiolement ne modifie pas la répartition de cette enzyme dans les organes des deux Solanacées : l'activité est presque nulle dans les cotylédons et généralement maximale dans les racines.

Rapportée au poids sec de 100 *organes*, l'activité crésolase des hypocotyles étiolés est toujours supérieure à celle des verts. Pour les cotylédons et les racines, les différences sont négligeables à 12 jours, mais se précisent en fonction de l'âge; à 21 jours, les cotylédons étiolés sont devenus plus actifs que les verts tandis que les racines sont sensiblement moins actives

dans les plantes étiolées (différences de l'ordre de 52 % pour le Piment, 35 % pour l'Aubergine).

Si l'on se réfère à l'azote protéique, les organes étiolés présentent sans exception une activité supérieure, ou au moins égale, à celle des organes des plantes témoins.

CATÉCHOLASE. — L'étiolement n'a pas d'influence sur la distribution de l'*o*-diphénolase; les cotylédons très actifs chez le Piment, le sont beaucoup moins chez l'Aubergine. Les racines sont très actives et la marche de l'oxydation de l'*o*-diphénol présente les anomalies signalées par l'un de nous [1] pour *Lycopersicum esculentum* Mill.

Exprimée pour 100 *organes*, l'activité du catalyseur est, dans les hypocotyles étiolés, uniformément supérieure à celle des verts. Mais la différence s'atténue et tend à disparaître au cours de la croissance : elle passe de 35 à 16 % dans le cas du Piment. Cotylédons et racines étiolés présentent une activité moindre que celle des organes verts correspondants.

Mais, comme pour la crésolase, *le second mode d'expression* fait apparaître une nette exaltation des activités dans les organes étiolés; les écarts, au profit de ces derniers, s'accentuent d'un stade à l'autre.

En résumé, l'étiolement modifie les activités du complexe phénolase; si on les rapporte au poids sec de 100 organes, il existe une opposition entre les hypocotyles et les autres organes de la plante étiolée. Cette opposition est aussi morphologique : à 12 jours, les hypocotyles étiolés sont plus grands et fournissent plus de matière sèche que les verts, ils augmentent de taille et de poids en fonction de l'âge. Le mode de référence qui relie directement les activités aux teneurs en protéines est plus significatif : il fait apparaître que les activités du complexe phénolase augmentent nettement en fonction de l'étiolement. L'exaltation se vérifie, dans tous les organes, à tous les stades, pour les deux Solanacées.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

[1] C. LACAVE-BEAUCHAMP, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2924.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'acide gibbérellique sur le métabolisme azoté de* Lathyrus odoratus *L. var. Cupidon nain.* Note (*) de Mme **Germaine Castan**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide gibbérellique perturbe le métabolisme de l'azote : les teneurs en azote total, soluble et protéique diminuent dans les racines et les feuilles âgées; elles augmentent dans les tiges et les jeunes feuilles. On note une chute très importante de l'acide allantoïque dans les feuilles âgées des plantes traitées.

L'action de l'acide gibbérellique a surtout été envisagée aux points de vue morphologique, cytologique et auxinique, mais ses répercussions sur le métabolisme azoté n'ont été que très partiellement étudiées jusqu'ici. Il était donc intéressant d'aborder les différents aspects de ce problème.

Les conditions de culture retenues sont les suivantes : après 15 h d'imbibition, dans l'eau distillée pour les plantes témoins, dans une solution aqueuse d'acide gibbérellique à la concentration de 2.10^{-4} M pour celles de l'expérience, les graines sont directement semées dans du terreau. Les cultures, effectuées à 25°, sont soumises à un éclairement journalier de 5 400 lx pendant 15 h. Les applications ultérieures d'acide gibbérellique ont lieu deux fois par semaine par pulvérisation de la solution sur les parties aériennes (1).

L'échantillonnage comporte la séparation des différents organes : racines, tiges et feuilles des plantules peu développées (15 jours au maximum). Pour des temps plus longs, le nombre de feuilles étant trop important, j'ai pris des lots successifs de quatre feuilles en partant de la base — les deux stipules se trouvant de part et d'autre du pétiole restent attachées à la tige —. Le bourgeon terminal est classé dans le lot des plus jeunes feuilles. Ce lot ne comprend pas un nombre de feuilles fixe, car les plantes traitées ont une croissance plus active.

Dans le tableau I sont rassemblés les résultats relatifs à l'azote total et à l'azote protéique, ainsi que les variations du poids sec et de l'azote protéique en fonction de l'âge, pour les racines et les tiges. Les valeurs concernant l'azote sont rapportées au poids sec de 100 organes. Les pourcentages sont toujours calculés par rapport aux plantes témoins.

Tableau I (*).

Age des cultures en jours.	Racines. N total. T.	AG.	N protéique. T.	AG.	Var. N prot.	Var. poids sec.	Tiges. N total. T.	AG.	N protéique. T.	AG.	Var. N prot.	Var. poids sec.
15...	53	31	28	17	−40 %	−38 %	82	139	30	45	+ 51 %	+ 91 %
21...	55	33	32	20	−36 %	−36 %	90	135	32	86	+ 53 %	+ 80 %
30...	48	33	31	22	−29 %	−28 %	94	201	46	95	+107 %	+167 %

(*) T, plantes témoins; AG, plantes traitées par l'acide gibbérellique.

Dans les racines témoins, la teneur en azote total diminue avec l'âge alors que celle en azote protéique reste à peu près constante; dans les tiges c'est une augmentation qu'on observe dans les deux cas. Par rapport au témoin l'acide gibbérellique provoque toujours une baisse de l'azote total et de l'azote protéique dans les racines et une augmentation très sensible dans les tiges.

En ce qui concerne les feuilles, les deux premiers lots (F_1, F_2), prélevés à partir de la base des plantes traitées âgées de 30 jours, ont des teneurs en azote total et protéique inférieures à celles des témoins : la diminution est de l'ordre de 40 à 50 %. Par contre, pour les plus jeunes feuilles des plantes traitées (lot F_3), on note une augmentation de l'azote total et de l'azote protéique dans des proportions analogues aux précédentes. Le sens de ces variations est déjà significatif après 21 jours de culture.

Le tableau montre également un parallélisme net entre les variations, calculées en pour-cent, du poids sec et de l'azote protéique. Pour les racines traitées, la diminution de l'azote est identique à celle du poids sec; les différences de poids observées pourraient être attribuées à un ralentissement des synthèses protéiques. Dans le cas des tiges, le problème est plus complexe : l'augmentation du pourcentage d'azote par rapport aux témoins, bien qu'étant très importante, reste toujours inférieure à celle du poids sec. Les synthèses protéiques seules ne suffisent donc pas à expliquer cet accroissement de poids.

Les résultats des déterminations relatives à l'azote soluble sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Age de cultures en jours.	Azote soluble en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes. Racines.		Tiges.	
	T.	AG.	T.	AG.
15	25	14	52	94
21	23	13	58	49
30	17	11	48	106

L'azote soluble des racines et des tiges des plantes témoins diminue avec l'âge des plantes. Dans les racines, le traitement par l'acide gibbérellique provoque, par rapport aux témoins, un abaissement très net de la teneur en azote soluble allant de 43 % pour les plantes de 15 et 21 jours à 33 % pour des cultures plus âgées. Dans les tiges, au contraire, c'est généralement une augmentation qu'on constate. L'écart maximal, de 121 %, est obtenu après 30 jours, les résultats étant rapportés au poids sec de 100 organes.

Parmi les composés entrant dans la fraction azotée soluble, l'acide allantoïque présente des variations intéressantes à considérer (tableau III) qui sont d'ailleurs maximales après 30 jours de culture.

TABLEAU III.

Plantes de 30 jours.	Témoins.	Traitées.
Azote soluble en % du poids sec	2,3	1,9
Acide allantoïque en % du poids sec	0,37	0,18
Poids sec en grammes de 100 organes	2,1	5,6
Azote soluble en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes	48	106
Acide allantoïque en milligrammes rapporté au poids sec en grammes de 100 organes	7,7	10,0
Azote-acide allantoïque/azote soluble	0,05	0,03

Dans les tiges des plantes traitées dont l'augmentation de poids est notable l'uréide est présent en plus grande quantité si les résultats sont rapportés au poids sec de 100 organes. Ceci n'est plus vrai lorsque la teneur en acide allantoïque est rapportée à l'azote soluble : c'est alors une diminution qu'on observe.

L'acide gibbérellique perturbe aussi le métabolisme de l'acide allantoïque au niveau des feuilles, en provoquant une chute très importante de cet uréide dans les feuilles âgées : 67 et 92 % quand les valeurs sont respectivement rapportées au poids sec de 100 organes et à l'azote soluble. Le devenir de l'acide allantoïque pose donc un problème. L'étude des enzymes de la dégradation de l'acide urique s'avère ici particulièrement importante.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Les observations morphologiques confirment celles faites par BRIAN et GROVE, *L'acide gibbérellique*, XVI, 63, 1957, p. 161-171.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *cycle*, *Faculté des Sciences*, *Toulouse*.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Stabilité de l'équilibre minéral du Maïs.* Note de MM. **Jean Calmès** et **Jules Carles**, présentée par M. Raoul Combes.

Malgré d'importantes variations dues aux divers stades de développement, aux conditions extérieures ou aux carences, le Maïs maintient toujours dans des limites étroites les proportions relatives des éléments entre eux.

Après une analyse détaillée de divers pieds de Maïs, si l'on rapporte le taux des divers éléments au poids frais ou même au poids sec, les nombres paraissent tellement disparates qu'il devient impossible de préciser un taux normal pour chacun.

Voici, par exemple, des expériences réalisées sur quelques variétés de Maïs hybride. La première expérience, quelque temps avant la floraison, concerne quatre pieds dont l'un est convenablement approvisionné, tandis que le second manque de phosphore, le troisième de potassium et le quatrième d'azote. La seconde expérience, après la floraison, comprend trois pieds dont l'un est normal, le second carencé en magnésium, le troisième en calcium. La troisième expérience, lors de la maturité laiteuse, comprend trois pieds dont l'un est normalement approvisionné en azote, tandis que le second en a un léger excès et le troisième une carence. La quatrième expérience considère des pieds normaux à maturité.

Azote, phosphore, potassium, magnésium et calcium ont été dosés dans tous et chacun des limbes, dans toutes les gaines et dans les parties correspondantes de la tige, et chaque nombre est une moyenne de plusieurs pieds. Pour les cations K, Mg et Ca les dosages sont exprimés en milli-équivalents, pour N et P en millimoles.

Dans un pied normal, le taux moyen d'azote pour 100 g de poids frais, passe progressivement de 4,7 dans la tige à 71 au sommet des limbes, le taux de phosphore de 1.2 à 3.10, le total du potassium avec le magnésium et le calcium de 10,7 à 30. Suivant les limbes, le taux moyen d'azote varie de 35,5 à 48,3, celui du phosphore de 6,7 à 10 celui du potassium + magnésium + calcium de 24,4 à 33,9.

Cependant ces taux demeurent toujours plus ou moins solidaires et, par exemple, dans les limbes, lors de l'épiaison, nous voyons une carence azotée faire diminuer le taux d'azote de 24 %, tandis que celui du phosphore diminue de 14 % et l'ensemble potassium + magnésium + calcium de 30,5 %. Un excès d'azote augmente le taux d'azote de 21 %, mais celui du phosphore augmente de 6,5 % et celui du potassium + magnésium + calcium de 4 %.

Ceci nous laisse prévoir que les taux seraient beaucoup plus stables et moins sujets à variations si, au lieu de les rapporter au poids frais ou

au poids sec de la plante, nous les considérions les uns par rapport aux autres.

Faisons égal à 100 le total des taux (en milliéquivalents ou en millimoles) de l'azote, du phosphore, du potassium, du magnésium et du calcium et considérons les proportions relatives de chaque élément dans cet ensemble. Voici, par exemple, à la fin de l'épiaison, le tableau de ces proportions dans 12 limbes d'un pied de Maïs bien pourvu en engrais; les limbes sont groupés trois par trois en partant du bas.

	N.	P.	K.	Mg.	Ca.	K + Mg + Ca.
1er groupe.......	59,0	2,7	18,7	4,9	14,7	38,3
2e »	58,1	3,3	19,2	5,6	13,8	38,6
3e »	58,7	3,5	17,9	6,3	13,6	37,8
4e »	61,6	3,5	14,4	7,6	12,9	34,9

Ce tableau montre le peu de différence existant entre les limbes d'un même pied, et à quel point les proportions relatives des éléments sont communes, malgré leurs variations par rapport au poids sec. Il est donc possible de faire une moyenne générale de tous les limbes, afin d'embrasser un plus grand ensemble d'un seul coup d'œil.

Voici, par exemple, le tableau représentant l'ensemble des variations

Proportions relatives des principaux éléments minéraux dans les limbes de Maïs à divers stades et avec diverses carences.

	Azote.	Phosphore.	K + Mg + Ca.
I. Avant la floraison :			
Pied bien approvisionné............	65,5	3,2	31,3
» carencé en P..................	67,7	2,1	30,2
» » en K..................	64,4	3,2	32,4
» » en N..................	64,1	2,9	33,0
II. Après floraison :			
Pied bien approvisionné............	58,6	3,4	38,0
» carencé en Mg................	58,7	4,1	37,2
» » en Ca.................	58,3	4,7	37,0
III. Stade de maturité laiteuse :			
Pied bien approvisionné............	48,6	2,4	49,0
» avec supplément de N..........	51,1	1,6	47,3
» » carence de N..............	49,7	4,1	46,2
IV. Maturité :			
Pied bien approvisionné............	37,0	1,8	61,2

de proportion qui peuvent se présenter dans les limbes au cours de la vie du Maïs et dans les différentes conditions de nos expériences, pour l'azote, le phosphore et l'ensemble potassium-magnésium-calcium.

Ce tableau révèle une grande uniformité en même temps qu'une évolution progressive et régulière en fonction de l'âge. L'azote ne s'écarte guère de 65 % en pleine croissance, de 58 % après l'épiaison, de 50 % au stade de la maturité laiteuse, pour descendre au-dessous de 40 % à maturité,

remplacé progressivement, non par le phosphore, mais par les trois cations. Une si légère variation montre à quel point est stable la proportion et l'équilibre des éléments.

Cette stabilité est d'autant plus surprenante que nous constatons, à d'autres points de vue, d'énormes variations. Dans la première expérience, par exemple, la croissance est fortement perturbée : alors que les pieds normaux pèsent en moyenne 280 g, les pieds carencés en azote pèsent 235 g et les pieds carencés en phosphore 76 g seulement, soit une baisse de 16 et 73 %.

Dans notre seconde expérience, le poids sec des grains qui est de 93 g pour le pied normal, passe à 21 g pour le pied sans azote et à 162 g pour le surplus d'azote, soit une diminution de 77 % et une augmentation de 74 %. Malgré cette différence, tous ces grains ont pratiquement la même proportion d'azote (73,1 %), de phosphore (7,6 %) et de potassium-magnésium-calcium (19,3 %).

Ce n'est pas seulement dans les limbes et les grains, mais dans toutes les parties de la plante qu'on retrouve une telle stabilité, et ceci nous montre que les parties variables sont les glucides, glucides solubles et résidus cellulosiques, qui représentent d'ailleurs, en volume et en poids, la plus grande masse de matière végétale.

Dans la stabilité de ses taux, cet équilibre, qui existe vraisemblablement dans tous les végétaux (¹), est propre au Maïs ou, plus exactement, à chacun de ses organes car la proportion de chaque élément varie suivant les parties étudiées (²) et l'on risquerait fort de ne pas soupçonner une telle constance si le dosage portait sur l'ensemble de la plante. Puisqu'il se maintient, cet équilibre témoigne que le minimum toléré par tel ou tel organe n'est pas très éloigné du maximum, et ceci contribue à poser sous un jour plus concret le problème du minimum.

(¹) J. Carles, L. Soubiès, R. Gadet et P. Maury, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 80.
(²) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *C. R. Acad. Agric.*, 22 mai 1957.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse et Station de Recherches Agronomiques de l'Office National industriel de l'Azote.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Gradients auxines-oxydasiques des coléoptiles de blé.* Note de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Jacques Dubouchet**, présentée par M. Raoul Combes.

En vue d'établir les relations entre le métabolisme auxinique de coléoptiles de blé décapitées, en cours de régénération physiologique, il nous a paru essentiel de mettre en évidence, d'abord sur des plantes intactes, l'activité des systèmes auxines-oxydasiques responsables de l'état auxinique dont dépend, au moins en partie, leur croissance. C'est l'objet de cette Note préliminaire.

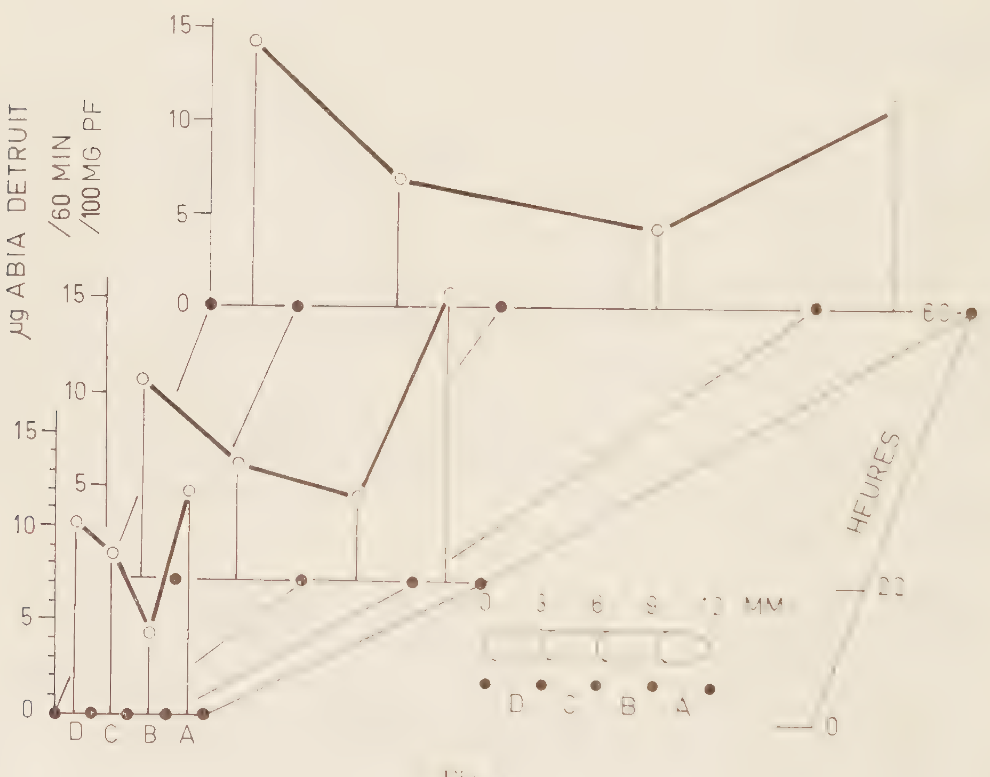


Fig. 1.

Nous avons utilisé des plantules du *Triticum sativum* (var. Vilmorin 27) cultivées à l'obscurité (25°C) sur papier filtre (eau déionisée).

Dans une première série d'essais, les coléoptiles longues de 12 mm (temps 0; vitesse de croissance faible) sont marquées à l'encre de Chine, de manière à délimiter quatre régions (A, B, C et D) de 3 mm chacune. Après 22 h (les coléoptiles mesurent approximativement 30 mm; la vitesse d'élongation est maximale) et après 60 h (longueur moyenne de 60 mm) on mesure l'allongement des régions considérées.

Dans une deuxième série d'essais, l'analyse *in vitro* de l'activité auxines-oxydasique, pour les zones A, B, C et D, prises à des temps différents (0,22 et 60 h) permit d'en établir les gradients « statique » et « dynamique » ([1]) La technique employée a été décrite ailleurs ([2]). Les résultats sont exprimés en microgrammes d'acide β-indolylacétique (ABIA) détruits après 60 mn et pour 100 mg de poids frais.

Nos observations (*fig.* 1) autorisent les conclusions suivantes :

1° Quel que soit l'âge des coléoptiles, l'activité auxines-oxydasique diffère d'une zone à l'autre. Un tel gradient « statique » existe dans d'autres types d'organes végétaux : épicotyle de *Pisum* étiolé ([3]), racine du *Lens culinaris* ([4]), tige du *Phaseolus multiflorus* ([5]), vrille du *Vitis vinifera* ([6]).

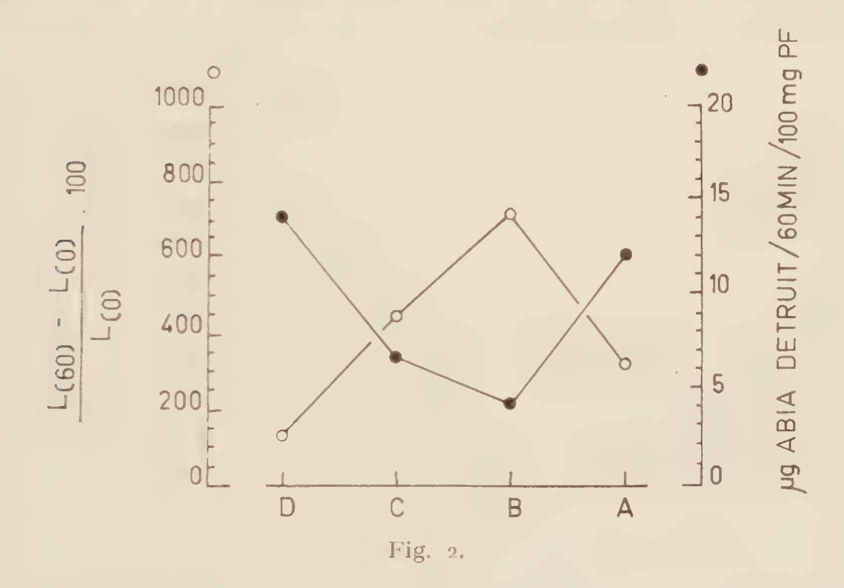


Fig. 2.

2° Cette activité est maximale dans le segment A pour les coléoptiles de 12 à 30 mm, et dans le segment D pour les coléoptiles de 60 mm; elle est, en outre, toujours la plus faible dans le segment B.

3° Pour chacun des segments envisagés, la valeur absolue moyenne de l'activité auxines-oxydasique varie peu au cours du temps.

Si l'on compare maintenant (*fig.* 2) le pour-cent d'élongation relatif présenté par chaque segment avec leur activité auxines-oxydasique (gradient auxines-oxydasique « dynamique »), entre 0 et 60 h, on constate que là où l'activité auxines-oxydasique est faible, le pour-cent de croissance est élevé (zone B) et là où la dégradation enzymatique de l'ABIA est forte, le pour-cent de croissance est réduit (zone D).

Ces observations sont en accord avec celles qui ont déjà été publiées à propos des racines du *Lens* ([7]) et mettent bien en évidence les étroites relations qu'on peut établir entre la croissance, d'une part, et le catabolisme des auxines endogènes, d'autre part.

([1]) P.-E. Pilet, *Bull. Soc. bot. suisse*, 71, 1961, p. 25.

([2]) P.-E. Pilet, *Rev. gén. bot.*, 64, 1957, p. 106; P.-E. Pilet et G. Collet, 1961 (sous presse).

([3]) A. W. Galston et L. Y. Dalberg, *Amer. J. Botany*, 41, 1954, p. 373.

([4]) P.-E. Pilet et A. W. Galston, *Physiologia Plantarum*, 8, 1955, p. 888; P.-E. Pilet, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Plant Growth Regulation, Fourth Intern. Conf.*, 1961, p. 167.

([5]) P.-E. Pilet et L. Baillaud, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1530.

([6]) P.-E. Pilet et E. Lampsidis, *Bull. Soc. bot. suisse*, 70, 1960, p. 297.

([7]) P.-E. Pilet, *Les Phytohormones de croissance*; *méthodes, chimie, biochimie, physiologie, applications pratiques*, Masson, Paris, 1961, p. 301 et suiv., 593 et suiv.

CHIMIE CELLULAIRE. — *Sur la lignine élaborée par les tissus d'arbre cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Fernand Barnoud**, présentée par M. René Souèges.

L'application d'une microméthode d'oxydation alcaline aux membranes provenant de souches de tissu cambial de plantes ligneuses cultivées *in vitro* d'une manière indéfinie a permis de mettre en évidence l'existence d'hydroxyaldéhydes aromatiques très caractéristiques de la présence de lignine.

Dans une étude précédente ([1]), nous avions abordé l'étude de la lignine synthétisée par le tissu cambial de deux plantes ligneuses cultivé *in vitro*. Nos travaux avaient consisté principalement en des études spectrographiques dans l'infrarouge et l'ultraviolet à partir de produits d'extraction obtenus par différents solvants de la lignine. Les très faibles quantités de produits ligneux obtenus et la difficulté de séparer sans altération la lignine vraie des polyoses qui lui sont associés ne nous avaient pas permis d'obtenir des spectres suffisamment détaillés pour affirmer la présence d'une fraction aromatique.

L'utilisation de la microméthode d'oxydation alcaline dans les conditions précisées par Stone et Blundell ([2]) nous a conduit par contre à des résultats particulièrement nets. Les aldéhydes aromatiques obtenus lors de l'oxydation du bois par le nitrobenzène en milieu alcalin ont pu être caractérisés dans les membranes des souches énumérées ci-dessous, toutes entretenues sur le milieu de base de Nobécourt, contenant 3 % de glucose et, dans certains cas, un facteur de croissance.

a. Tissus de Lilas (*Syringa vulgaris* L.), souche accoutumée 1953 ([3]). Cette souche a gardé la propriété de former des cellules ligneuses du type trachéide.

b. Tissus de Rosier (*Rosa wichuraiana*), souche Nobécourt 1945 ([4]). Cette souche a perdu le pouvoir de former des éléments lignifiés différenciés.

c. Tissus de Charme (*Carqinus Betulus* L.), souche 1954. Ces tissus sont cultivés sur milieu de Knop contenant 0,1 mg/l d'acide indol-β acétique et 10 % de lait de Coco. Ils ne renferment pas de cellules ligneuses.

d. Tissus de Sequoia (*Sequoia sempervirens* Endl.). Deux souches distinctes que nous avons isolées en 1958 dans les laboratoires du Docteur Ball aux États-Unis :

— Souche 2.4-D, cultivée sur milieu de Knop contenant 1 mg/l d'acide 2.4-dichloro-phénoxyacétique.

— Souche A. I. A. cultivée sur milieu de Knop contenant 1 mg/l d'acide indol-β acétique.

Les tissus de ces deux souches présentent de nombreuses trachéides groupées en îlots.

La séparation des aldéhydes a été réalisée, d'une part en chromatographie ascendante par le butanol saturé d'une solution ammoniacale à 3 % et, d'autre part, en chromatographie descendante par l'éther de pétrole saturé d'eau. Les taches d'aldéhyde syringique, de vanilline, d'aldéhyde parahydroxybenzoïque ont été déterminés, après révélation à la 2.4-dinitrophénylhydrazine, par comparaison avec des aldéhydes de référence. Deux autres spots, X_1 et X_2, non identifiés, sont toujours présents en séparation ascendante.

Les résultats sont groupés dans le tableau ci-après. L'importance des taches obtenues est traduite d'une manière semi-quantitative. 150 mg de membranes ont été utilisés dans tous les cas (poids sec absolu après entraînement des polyholosides et polyuronides hydrosolubles et après corrections pour les cendres et l'azote protéique).

Taches obtenues en chromatographie ascendante.
(Butanol saturé de NH_4OH 3 %, 16 h d'élution.)

Tissus utilisés.	Milieu de culture.	A. S.	V.	A. P. B.	X_1.	X_2.
Syringa vulgaris L. (souche 1953)...........	Knop. Glucose : 3 %	+	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Rosa wichuraiana (souche Nobécourt 1945)...	Knop. Glucose : 3 %	++				
Carpinus Betulus L. (souche 1954)............	Knop. Acide indol-β-acétique : 0,1 mg/l. Lait de Coco : 10 % Glucose : 3 %.	+	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sequoia sempervirens Endl...	Knop. Acide 2.4-dichlorophénol-xyacétique : 1 mg/l Glucose : 3 %		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Sequoia sempervirens Endl...	Knop. Acide indol-β-acétique : 1 mg/l. Glucose 3 %.				[illegible]	
Bois de *Syringa vulgaris* (métaxylème)............		[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	

A. S., aldhéhxde syringique ; V., vanilline ; A. P. B., aldéhyde parahydroxybenzoïque.
X_1, spot de R_f 0,23 ; réaction négative à la 2-4-dinitrophénylhydrazine. Fluorescence violet intense.
X_2, spot de R_f 0,92 ; réaction positive à la 2.4-dinitrophénylhdrazine.

On peut voir que la présence de vanilline est constante dans les souches utilisées et que celle de l'aldéhyde syringique l'est également dans les tissus des trois Dicotylédones, mais il convient de noter que les proportions de ces deux aldéhydes sont différentes de celles qui sont obtenues par oxydation alcaline du bois de Lilas.

Ces constatations montrent que le tissu cambial d'arbre cultivé *in vitro* a la propriété de synthétiser une lignine vraie. Ces données sont à rapprocher de celles qui ont été établies récemment par Kratzl [6], Freudenberg [7] et Nord [8], lesquels par l'utilisation de composés organiques divers marqués au ^{14}C, ont nettement établi le rôle fondamental de la zone cambiale dans le processus de synthèse de la lignine.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Ph. Traynard et F. Barnoud, *Bull. A. T. I. P.*, 6, 1957, p. 237.

(2) J. E. Stone et M. J. Blundel, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 23, n° 1, 1951, p. 771.

(3) F. Barnoud, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2008.

(4) P. Nobécourt, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 817.

(5) F. Barnoud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1508.

(6) K. Kratzl, *T. A. P. P. I.*, 43, n° 7, 1960, p. 650.

(7) K. Freudenberg, *Biochemistry of wood*, Pergamon Press, 1959, p. 121.

(8) S. N. Acerbo, W. J. Schubert et F. F. Nord, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 735-739.

(*Laboratoire de Botanique et Micrographie de l'École Fr. de Papeterie Grenoble.*)

IMMUNO-CYTOLOGIE. — *Étude en microscopie optique et électronique des « cellules immunologiquement compétentes » au cours des réactions de greffe* ([1]). Note ([*]) de MM. **Jacques-Louis Binet** et **Georges Mathé**, présentée par M. Albert Policard.

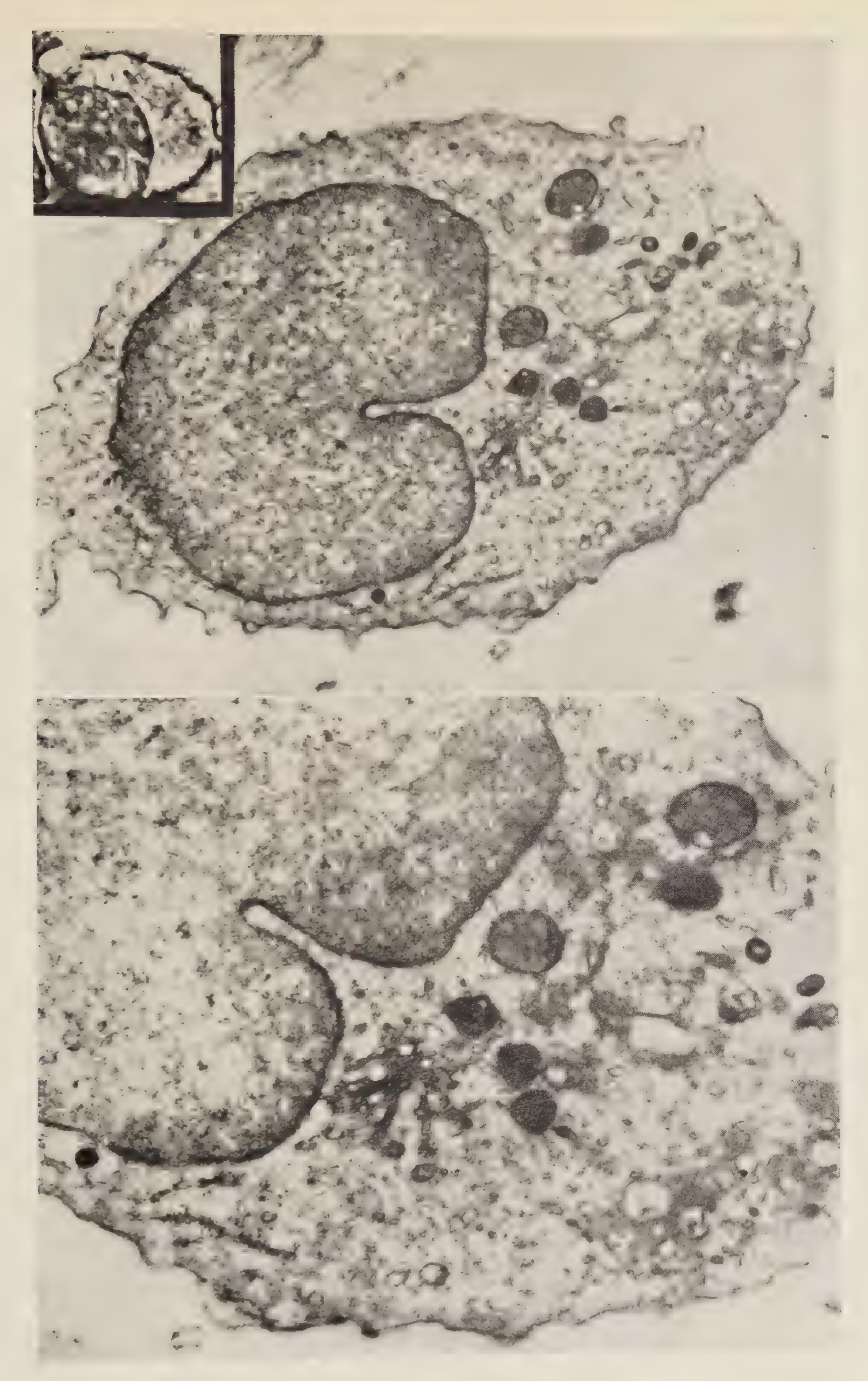
Les cellules observées dans la réaction du greffon contre l'hôte, hyperbasophiles, ne présentent pas de réticulum endoplasmique. Des cellules de même aspect, mais moins nombreuses sont retrouvées dans le ganglion satellite de la réaction de greffe de peau allogénique.

Dans les ganglions lymphatiques satellites de greffon allogénique prolifèrent des cellules à cytoplasme très basophile ([8]), pyroninophile, qui sont habituellement rapprochées de celles observées dans les tissus lymphoïdes après stimulation par un antigène bactérien ([5]); les noms qui leur ont été attribués varient d'un auteur à l'autre, mais il est classique d'admettre leur évolution vers le plasmocyte ([6]).

Étudiant dans des ganglions satellites d'un greffon de peau allogénique (DBA 2), la réaction cellulaire de souris receveurs (C 57 B 16), nous avons retrouvé ces cellules à cytoplasme hyperbasophile, pyroninophile. Au microscope électronique, elles présentent une grande richesse en ribosomes mais pas de réticulum endoplasmique, ce qui les distingue des plasmocytes tels qu'ils ont été définis par H. Braunsteiner ([3]), W. Stoeckenius ([10]) et J. P. Thiery ([11]). Mais cette conclusion ne saurait être donnée sans réserves, étant donné le nombre relativement peu élevé des cellules à cytoplasme basophile dans ces ganglions. D'où l'incertitude de la superposition des constatations en microscopie optique et en microscopie électronique.

Aussi avons-nous étudié les aspects cytologiques des réactions de greffe dans un système génétique tel que la réaction se fasse du greffon contre l'hôte, réaction suggérée par Dempster ([4]) et Simonsen ([9]). Dans le système utilisé, le greffon est constitué de 10^7 cellules ganglionnaires de la lignée parentale C 57 B 16 injectées, par voie veineuse, à des souris F_1(C57 B 16 × DBA 2) irradiées 2 h auparavant *in toto* à la dose de 500 rad. Ce système nous a antérieurement permis d'observer la prolifération des cellules administrées contre lesquelles le receveur ne peut produire d'anticorps, prolifération suivie de leur lyse que nous avons proposé d'interpréter comme la conséquence d'effets nocifs, à leur égard, des antigènes DBA 2 ([7]).

L'examen en microscopie optique des ganglions permet d'observer, dès le 4ᵉ jour, un très grand nombre de cellules à cytoplasme très basophile et de grande taille. A cette date, la plupart d'entre elles ont des caractères de cellules très immatures. Dans les jours qui suivent, leur aspect rappelle celui des histiocytes au sens de M. Bessis ([2]) (cellules différentes des cellules réticulaires). Mais ces histiocytes sont particulièrement basophiles; la



En cartouche : Cellule basophile du ganglion, au 8e jour après greffe. (Microscope optique.)
En haut : Cellule identique au microscope électronique. (G × 15 500.)
En bas : Détail de la région centrosomique de la même cellule. Noter l'encoche nucléaire, l'appareil de Golgi très développé, l'ergastoplasme peu abondant et les nombreux ribosomes. (G × 24 000.)

chromatine nucléaire est très fine, leurs nucléoles nombreux et parfois de très grande taille. Leur noyau est très contourné; leur protoplasme contient très fréquemment des vacuoles claires. Vers le 10e jour, on assiste à une raréfaction de ces cellules ainsi d'ailleurs que des autres éléments des ganglions qui évoluent vers l'hypoplasie ou l'aplasie.

A l'examen au microscope électronique, on retrouve facilement ces cellules étant donné leur très grand nombre. Elles ne contiennent pas l'ergastoplasme qu'on observe dans les plasmocytes; leur cytoplasme est très riche en ribosomes; leur appareil de Golgi est très développé. Les noyaux sont souvent polylobés, les cytoplasmes fréquemment vacuolaires.

L'examen d'animaux témoins (greffes isogéniques) ne montre pas ce phénomène.

Ces observations posent le problème de la dualité des « cellules immunologiquement compétentes ». Le plasmocyte était considéré jusqu'ici comme la seule cellule capable de sécréter des anticorps, ce qui ne fut démontré en fait que pour les anticorps humoraux ([5]). Or, les réactions immunologiques de greffe n'entraînent pas la libération d'anticorps humoraux efficaces, l'immunisation ne pouvant être transmise que par le transfert de cellules lymphoïdes (immunité adoptive) : il n'est donc pas déraisonnable de suggérer que cette absence d'anticorps humoraux efficaces serait précisément liée, au cours des réactions immunologiques de greffe, à l'absence d'ergastoplasme.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Travail effectué avec l'aide du Centre d'Études nucléaires (contrat no 3919/r).

(2) M. Bessis, *Traité de Cytologie sanguine*, 1 vol., Masson et Ce, Paris, 1954, p. 464.

(3) H. Braunsteiner, K. Fellinger et K. Pakesch, *Blood*, 8, 1953, p. 916.

(4) W. J. Dempster, *An introduction to experimental surgical studies*, 1 vol., Blackwell scient. publ., Oxford, 1957, p. 96.

(5) A. Fagraeus, *Acta med. Scandinav.*, 130, 1948, p. 204.

(6) A. Fagraeus, *Cellular aspects of immunity*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.

(7) G. Mathé et J. L. Amiel, *Rev. franç. Ét. Clin. Biol.*, 5, 1960, p. 20.

(8) R. S. Scothorne, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 64, 1956, p. 1028.

(9) M. Simonsen, *Acta Path. Microbiol. Scandinav.*, 40, 1957, p. 480.

(10) W. Stoeckenius, *Verh. Desch. Ges. Path.*, 41, 1957, p. 304.

(11) J. P. Thiery, *Cellular aspects of immunity*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.

(Laboratoire de Recherches du Centre National de Transfusion sanguine et Centre de Recherches cancérologiques et radiopathologiques de l'Association Claude-Bernard, Hôpital Saint-Louis.)

TÉRATOLOGIE. — *Phénomènes tératologiques observés chez les descendants des embryons de poulets traités à la solution de Tyrode et à l'acide désoxyribonucléique dissous dans la solution de Tyrode.* Note (*) de MM. **Petar N. Martinovitch**, **Dusan T. Kanazir**, **Zoran A. Knezevitch** et Mlle **Marta M. Simitch**, présentée par M. Robert Courrier.

Les solutions de Tyrode et d'acide désoxyribonucléique (ADN) hautement polymérisé, préparé à partir du testicule de poulets Rhode Island Rouge, injectées toutes les deux aux embryons des poulets Leghorn Blanc, ont provoqué des malformations chez leurs descendants. Les sujets des générations F_1 et F_2 provenant des parents apparemment normaux ont montré différents types de malformations. La solution de Tyrode seule est capable de provoquer des malformations, mais, en présence de l'ADN, le nombre de malformations s'élève d'une façon significative.

Dans le but d'étudier le rôle biologique de l'acide désoxyribonucléique chez des oiseaux, depuis 1957 nous avons traité le problème d'une façon un peu différente de celle de Benoit et coll. ([1]), ([2]). L'acide désoxyribonucléique (ADN) d'une race de poulets a été injecté par voie intraveineuse aux embryons d'une autre race. Les races des poulets utilisés sont le Rhode Island Rouge et le White Leghorn. L'ADN hautement polymérisé a été préparé à partir du testicule des poulets Rhode Island Rouge et injecté aux embryons de White Leghorn par voie intraveineuse. Les injections ont été faites le 4e jour et aussi le 8e et le 12e jour du développement, si le besoin s'en présentait. Les quantités d'ADN injecté furent de l'ordre de 5, 12 et 80 μg par embryon. La concentration de l'ADN dissous dans la solution de Tyrode fut 1 à 2 mg/ml. Les volumes injectés furent 0,01 à 0,02 ml par embryon. Les embryons témoins ont reçu 0,01 à 0,02 ml de solution de Tyrode seul injecté par la même voie. On a constaté des malformations chez les descendants (F_1 et F_2) des embryons traités. Nous parlerons ultérieurement des données relatives aux changements de la pigmentation du plumage chez les sujets de F_1 et F_2 des oiseaux traités à l'ADN.

La présente Note a pour objet de faire connaître les malformations observées chez les descendants issus de l'accouplement des mâles et femelles White Leghorn traités, au cours de l'embryogenèse, à l'ADN de Rhode Island Rouge et à la solution de Tyrode.

Il est intéressant de noter que les embryons ayant reçu de petites quantités de solution de Tyrode (0,01 à 0,02) et d'ADN (5 et 12 μg) n'ont pas présenté de malformations. C'est seulement parmi les embryons qui ont reçu des quantités plus grandes de solution de Tyrode (0,05 à 0,06) et d'ADN (80 μg) qu'on a observé trois embryons avec des malformations au niveau du bec. 19 embryons sur 162 injectés à la solution de Tyrode et 19 embryons sur 114 injectés d'ADN dissous dans la solution de Tyrode ont fait une éclosion normale et sont arrivés à leur maturité sexuelle.

TABLEAU I.

Malformations des descendants (F_1 *et* F_2) *provenant des sujets traités à la solution de Tyrode et à l'ADN dissous dans la solution de Tyrode.*

Croisement des oiseaux traités.	Nombre d'œufs		Nombre d'embryons morts			% des malformations.	Embryons éclos.	
				le 10ᵉ jour ou plus tard au cours de l'incubation				
	incubés.	stériles.	précocement.	Normaux.	Malformés.		Nombre.	%.
Croisement des receveurs de solution de Tyrode (F_1).								
.01 × 0.01	223	59	45	100	7	6,6	12	10,0
Croisement des receveurs d'ADN (F_1).								
2 et 5 × 12 et 5	41	–	13	21	3	12,5	4	9,7
× 5	82	3	12	31	7	18,4	29	36,7
2 × 12	32	1	10	6	6	50,0	9	29,0
2 × 80	113	13	10	35	37	51,3	18	18,0
Croisement des sujets de F_1 *provenant des receveurs d'ADN* (F_2).								
2 et 5	201	100	16	60	9	13,0	16	15,8
× 5	352	29	47	199	14	6,6	63	19,6
2 × 12	86	51	15	17	2	10,5	1	2,8
2 × 80	117	17	26	35	28	44,4	11	11,0

TABLEAU II.

Capacité de pondre, poids des œufs et viabilité des embryons de F_1 *et* F_2 *provenant du croisement des sujets ayant reçu soit de l'ADN, soit de la solution de Tyrode.*

Type du croisement.	Nombre de poules qui ont pondu.	Période de la ponte par poule (mois).	Nombre total d'œufs pondus.	Nombre d'œufs stériles.	% des œufs stériles.	Poids des œufs.	Embryons morts en cours d'incubation.		Embryons éclos	
							Nombre.	%.	Nombre.	%.
Croisement des receveurs de solution de Tyrode (F_1).										
.01 × 0.01 (1959)	1	9	75	12	16,0	44,3	55	87,3	8	12,7
.01 × 0.01 (1960)	3	6	148	47	35,7	51,2	97	96,0	4	4,0
Croisement des receveurs d'ADN (F_1).										
2 et 5	2	2	41	–	–	51,8	37	90,3	4	9,7
× 5	1	9	82	3	3,7	52,9	50	63,3	29	36,7
2 × 12	1	9	32	1	3,1	52,6	22	71,0	9	29,0
2 × 80	1	22	113	13	11,5	51,6	82	82,0	18	18,0
Croisement des sujets de F_1 *provenant des receveurs d'ADN* (F_2).										
2 et 5	3	13	201	100	50,0	48,2	85	84,0	16	16,0
× 5	10	11,5	352	29	8,2	50,25	260	74	63	19,6
2 × 12	2	13	86	51	59,3	45,5	34	97,2	1	2,8
2 × 80	2	7	117	17	14,7	47,7	89	89,0	11	11,0

Arrivés à leur maturité sexuelle, les mâles et les femelles du même groupe, antérieurement traités, soit à la solution de Tyrode, soit à l'ADN, ont été accouplés et ils ont donné naissance à la première génération filiale (F_1). Le tableau I montre que le pourcentage des malformations chez les descendants issus de l'accouplement des sujets apparemment normaux, mais traités antérieurement par 12 et 80 μg d'ADN, est très élevé (50 % environ). Le type des malformations prédominant dans les deux groupes était le syndrome de chondrodystophie.

Les sujets normaux de F_1 appariés ont donné naissance à la deuxième génération (F_2), dans laquelle on a observé aussi un nombre très élevé de malformations. Le tableau I montre que le nombre de malformations est très important (44 %) dans un lot de la progéniture (F_2) dont les grands-parents avaient été traités par 80 μg d'ADN. Il faut signaler que nous n'avons pas encore les données concernant les sujets F_2 dont les grands-parents ont été traités uniquement à la solution de Tyrode sous un volume égal à celui dans lequel 80 μg d'ADN ont été dissous. Signalons aussi que le type prédominant des malformations de F_1 a été remplacé en F_2 par un autre type qui était le syndrome de la cyphose.

Étant donné que les oiseaux malformés sont morts en cours d'incubation, le pourcentage des malformés a été déterminé par rapport au total des embryons morts depuis le 10e jour d'incubation jusqu'à l'éclosion. Le 10e jour, les malformations peuvent être reconnues avec certitude. Soulignons aussi que le nombre d'œufs stériles chez F_1 a été plus élevé dans un lot de sujets provenant des receveurs de solution de Tyrode que dans celui provenant des receveurs d'ADN. Notons aussi que le nombre d'embryons de la première génération qui ont fait une éclosion normale était plus élevé dans le cas où les embryons provenaient du croisement des receveurs d'ADN.

Outre les phénomènes décrits, il faut signaler qu'on a aussi observé chez les descendants des altérations qui suggèrent que les substances injectées ont eu un effet, probablement direct, sur les cellules germinales des embryons traités. Un sommaire de ces changements est présenté dans le tableau II.

D'après les données présentées au tableau II, il faut noter que chez les sujets traités comme chez leurs descendants la capacité de pondre, le poids de l'œuf et la viabilité des embryons sont diminués d'une manière significative.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 448.

(2) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1049.

(*Laboratoire de Radiobiologie, Département de culture de tissus et de Chimie biologique,*
Institut de Sciences nucléaires « Boris Kidric »,
B. P. n° 522, *Belgrade, Yougoslavie.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Absorption du soufre radioactif par le tube digestif de* Nassa reticulata *L. (Gastéropode prosobranche).* Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le soufre radioactif incorporé à des protides est absorbé par une région définie de l'épithélium intestinal et par des amibocytes; il s'accumule dans le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive et ne pénètre que tardivement dans les cellules glandulaires elles-mêmes.

Il résulte des données exposées dans une Note précédente ([1]) que la glande digestive (hépatopancréas) de *Nassa reticulata* ne semble pas jouer, dans l'absorption des aliments, le rôle que lui ont attribué la plupart des auteurs. L'ingestion d'aliments colorés par l'indigocarmin, le rouge neutre, l'encre de Chine d'une part, celle de lipides biréfringents d'autre part sont suivies d'absorption par l'épithélium digestif, de transport par des amibocytes et d'accumulation dans le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive avant la pénétration dans les cellules glandulaires elles-mêmes. Ces résultats expérimentaux, qui vont à l'encontre d'une conception très généralement admise ([2]) à ([6]) devaient conduire à attribuer à l'hépatopancréas de la Nasse un rôle dans le métabolisme intermédiaire. Il y avait lieu d'en rechercher une confirmation grâce à l'emploi des isotopes radioactifs.

L'expérimentation a été faite sur des Nasses maintenues en aquarium depuis plusieurs semaines et indemnes de toute contamination radioactive. Les animaux ont été nourris d'organes de Criquet, *Locusta migratoria* R. et F., qui avaient reçu, une semaine auparavant, une injection de radiosulfate de sodium à raison de 50 μC par gramme d'animal. On sait que, chez les Vertébrés, l'incorporation du ^{35}S se fait dans les mucoprotides ([7]). La très forte incorporation de soufre radioactif dans le tissu conjonctif de Locusta ([8]) se fait vraisemblablement dans les mêmes composés. Il en résulte que les Nasses ont ingéré des protides marqués par voie biologique au radiosoufre. Les animaux ont été autopsiés à intervalles réguliers après le repas, fixés au formaldéhyde-calcium et inclus à la paraffine. Des coupes témoins ont été colorées par les méthodes histologiques générales : les coupes destinées à l'autoradiographie ont été préalablement oxydées par le permanganate de potassium en milieu acide afin de décolorer les mélanines dont la présence aurait pu masquer les grains d'argent et rendre difficile l'interprétation de certaines images. Les lames ont été ensuite colorées par le bleu alcian en vue d'une localisation des sulfomucopolysaccharides et recouvertes d'émulsion nucléaire Ilford G_5. Les temps de pose ont varié d'une à huit semaines.

Les résultats obtenus au cours du cycle digestif s'établissent ainsi : au cours des quarante premières minutes qui suivent le début du repas,

la localisation du soufre radioactif est exclusivement limitée au contenu de l'estomac. A partir de la 50e minute, des grains d'argent traduisant la présence de soufre s'accumulent dans la zone apicale des cellules intestinales, c'est-à-dire dans la portion du tube digestif comprise entre l'estomac et le complexe palléal. Dans l'estomac, une accumulation semblable n'existe qu'au niveau de cellules sanguines comprises entre les cellules épithéliales. A la fin de la 1re heure, une forte radioactivité est accumulée dans les macrophages situés autour de la paroi du tube digestif. La lumière des tubes glandulaires de l'hépatopancréas ne contient, à aucun moment, la moindre trace de produits radioactifs, mais on en rencontre dans la lumière des gros collecteurs, au voisinage immédiat de leur débouché dans l'estomac. C'est seulement 2 h après le repas que les premiers grains d'argent existent au niveau des cellules glandulaires de l'hépatopancréas. Jusqu'à la 5e heure, on assiste à une dispersion des macrophages chargés de soufre, qui, d'abord localisés autour de l'estomac et de l'intestin, peuvent être observés ensuite dans tout le tissu conjonctif péritubulaire de la glande digestive. La quantité de soufre incorporée par l'épithélium de la glande digestive augmente lentement pour atteindre un maximum aux environs de la 30e heure. Inversement, le nombre des particules correspondant aux macrophages diminue progressivement.

L'étude autoradiographique n'apporte, en somme, aucun argument en faveur de l'hypothèse suivant laquelle l'hépatopancréas serait le lieu de l'absorption digestive chez les Gastéropodes carnivores. Elle montre, au contraire, des traductions morphologiques indiscutables d'une absorption au niveau de l'épithélium intestinal. Le rôle des canaux collecteurs de la glande digestive qui dérivent embryologiquement de la paroi gastrique, est plus difficile à interpréter; l'hypothèse d'une absorption à leur niveau ne peut pas être totalement rejetée, mais la pénétration d'aliments dans leur lumière, qui est strictement limitée au voisinage immédiat de l'estomac, pourrait n'être qu'un phénomène *post mortem*, dû à l'arrêt des courants ciliaires. L'utilisation du soufre radioactif montre, en outre, l'importance quantitative du rôle des macrophages au cours du cycle digestif et l'intervention tardive de l'hépatopancréas qui se comporte donc bien comme un organe du métabolisme intermédiaire.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) M. Martoja, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1664.
(2) G. Chr. Hirsch, *Zool. Jhb., Allg. Zool. Physiol.*, 35, 1915, p. 357.
(3) C. M. Yonge, *Biol. Rev.*, 12, 1937, p. 87.
(4) V. Fretter, *Quart. J. micr. Sc.*, 93, 1952, p. 133.
(5) G. Owen, *Proc. Malacol. Soc. London*, 33, 1958, p. 103.
(6) G. Thiele, *Z. Zellforsch.*, 38, 1953, p. 87.
(7) J. Bescol-Liversac, *Annales d'Histochimie*, 3, 1958, p. 309.
(8) R. Martoja, résultats inédits, Communication personnelle.

(*Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées, Faculté des Sciences, Paris.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Mise en évidence d'un récepteur sensible à l'électricité dans la peau des Mormyres.* Note (*) de MM. **Alfred Fessard** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Au moyen d'expériences de dressage, H. W. Lissmann et K. E. Machin ([1]) ont pu établir que certains Poissons électriques de la famille des Mormyridés doivent posséder des récepteurs extrêmement sensibles au courant électrique. Les décharges électriques presque constamment émises par ces Poissons exciteraient différemment ces récepteurs selon les conditions de conductivité du milieu aqueux environnant, et l'animal serait ainsi informé de certaines variations survenant dans ce milieu. Ces auteurs ont attribué hypothétiquement cette sensibilité à un type de récepteur cutané propre à ces Poissons, et nommé de ce fait mormyromaste [R. Cordier ([4])].

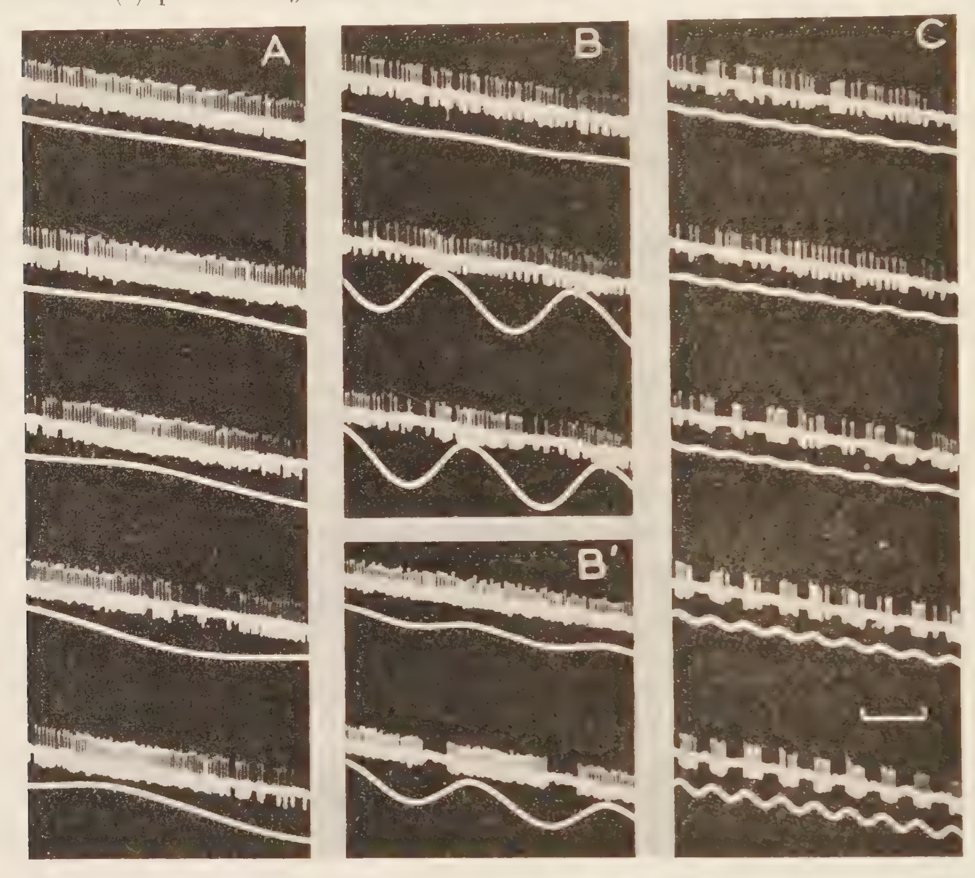
D'autres organes cutanés à fonction jusque-là inconnue, les *Knollenorgane* décrits par V. Franz ([2]) et P. Gérard ([3]) existent aussi chez ces Poissons et feraient partie comme les mormyromastes du système général de la ligne latérale. Quoi qu'il en soit, l'un de nous [Th. Szabo, ([6])], en explorant avec une électrode fine la surface cutanée de diverses espèces de Mormyres africains, a recueilli en certains points du tégument sus-jacent aux *Knollenorgane* des potentiels d'action rythmiques de quelques millivolts, pouvant même dépasser 10 mV. Chez certaines espèces, la fréquence de ces impulsions est parfois d'une régularité surprenante, et ce qui frappe encore davantage, d'une valeur élevée inhabituelle, de 1000 à 2 200 impulsions/s par exemple, chez *Gnathonemus*, à la température de 24°C (*fig.*, A). Il ne nous a pas semblé que les mormyromastes eux-mêmes présentent une activité comparable, mais c'est un point qui sera à préciser lorsque nous disposerons d'un lot suffisant de poissons.

Des enregistrements pris simultanément à partir de deux points actifs de la peau d'un *Gnathonemus* nous ont montré qu'il s'agissait bien d'émissions locales, les rythmes pouvant être différents selon le point étudié. Le plus important était évidemment de déterminer la sensibilité de ces récepteurs à des variations de courant. Nous l'avons fait en appliquant une tension alternative entre deux électrodes placées dans l'aquarium, à distance du Poisson, celui-ci étant maintenu dans une position fixe. Dès que l'amplitude des variations atteint une certaine valeur, la fréquence des impulsions nerveuses se trouve modulée (*fig.*). En même temps, le Poisson manifeste lui-même sa sensibilité en réagissant au courant par un changement du rythme des décharges de son organe électrique.

En première approximation, et pour une fréquence du courant d'environ 200 c/s, la modulation commence à apparaître pour 0,3-0,5 mV/cm, comptés dans la direction de l'axe du Poisson. La sensibilité décroît beaucoup aux fréquences basses. Pour celles qui sont de l'ordre de la fréquence

d'émission (1000-2 000 c/s), les impulsions sont synchronisées, mais ne suivent pas toujours cycle par cycle.

La sensibilité électrique des récepteurs du *Gnathonemus*, bien que beaucoup moins grande que celle calculée indirectement par Machin et Lissmann (5) pour le *Gymnarchus niloticus*, est amplement suffisante pour



Les impulsions rythmées de ces enregistrements proviennent de récepteurs cutanés d'un Mormyre du genre *Gnathonemus*. La tension, appliquée entre deux électrodes placées dans l'aquarium, en tête et en queue du poisson, est croissante en amplitude (*de haut en bas*) et en fréquence (soit environ : pour A, 15 c/s; B, 45 c/s; C, 180 c/s). Le trait horizontal en C représente 10 ms. L'amplitude des impulsions est de l'ordre de 5 mV.

que cet appareil sensitif apporte directement au Poisson des informations utiles sur certains facteurs de son milieu, en particulier en ce qui concerne le voisinage d'autres Poissons électriques de son espèce ou d'espèces différentes.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) R. Cordier, *Ann. Soc. Roy. Zool. belg.*, 68, 1937, p. 77.

(2) V. Franz, *Zool. Jahrb. Abt. f. Anat.*, 42, 1920, p. 91.

(3) P. Gérard, *Bull. Inst. Roy. Colon. Belge*, 11, 1940, p. 212.

(4) H. W. Lissmann et K. E. Machin, *J. Exp. Biol.*, 35, 1958, p. 451.

(5) K. E. Machin et H. W. Lissmann, *J. Exp. Biol.*, 37, 1960, p. 801.

(6) Th. Szabo, *Nature* (sous presse).

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse et d'Électrophysiologie du C. N. R. S., Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sécrétion d'insuline par le pancréas de Rat* in vitro. Note (*) de M. Pierre Mialhe et Mlle Viviane Meyer, [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le pancréas de Rat, incubé *in vitro*, libère une quantité d'insuline qui varie avec la concentration en glucose du milieu.

L'activité endocrine du pancréas peut être étudiée par plusieurs voies indirectes : détermination de la glycémie, test de tolérance au glucose, mesure de l'activité insulinique du plasma. Ces méthodes donnent une idée inexacte de la sécrétion insulinique, car de nombreux facteurs interfèrent avec l'action de l'insuline *in vivo*, ou avec l'effet de l'insuline plasmatique *in vitro*.

Une autre technique d'étude consisterait à estimer la capacité sécrétoire du pancréas *in vitro*; le pancréas serait alors, certes, placé dans des conditions artificielles de survie, mais les facteurs antagonistes ou inhibiteurs de l'insuline seraient ainsi éliminés. Une telle méthode compléterait les précédentes et serait d'une application plus facile que la technique de perfusion d'Anderson et Long [2].

Nous avons donc cherché à savoir si les cellules β du pancréas endocrine peuvent, comme la cortico-surrénale [3] ou l'ovaire [4], sécréter leur hormone *in vitro*. Il fallait mettre en évidence l'insuline dans le liquide d'incubation et s'assurer que la quantité d'insuline libérée par le pancréas varie sous l'influence du régulateur principal de l'insulino-sécrétion, la concentration en glucose du milieu.

Technique. — Le pancréas est prélevé chez un rat mâle de 200 à 300 g dont le canal pancréatique issu de la région splénique a été ligaturé 1 à 3 mois auparavant; les acini exocrines sont alors dégénérés et l'insuline libérée ne risque pas d'être détruite par des enzymes protéolytiques. Le pancréas « dégénéré » est coupé en fragments de 2 mg environ et subit successivement, dans un appareil de Warburg à 37°,5, une préincubation de 30 mn et une incubation de 2 h dans du milieu tampon de Gey et Gey en équilibre avec un mélange gazeux à 5 % de gaz carbonique et 95 % d'oxygène. 10 mg de pancréas sont placés dans un erlenmeyer contenant 6 ml de milieu glucosé; celui-ci a été additionné de plasma de rat normal (1 à 10 %) dans la majorité des cas. On mélange ensuite le liquide d'incubation (1 partie) avec du milieu glucosé frais (2 parties), de façon à amener à 2,5 mg/ml la concentration en glucose du mélange dont on estimera ensuite l'activité insulinique. Pour mesurer celle-ci, nous avons adopté la méthode du diaphragme isolé de Rat [5], après avoir essayé sans succès la technique de Minesita [6]; si l'on admet que le pancréas ne libère pas de substances qui interfèrent avec l'action de l'insuline sur

le diaphragme, on peut calculer approximativement la quantité d'insuline libérée par le pancréas. Il suffit de comparer la consommation en glucose de diaphragmes placés dans le mélange contenant le liquide d'incubation du pancréas étudié avec celle de diaphragmes incubés dans des milieux tampons de concentration en insuline connue (1, 4 et 16 mU/ml, par exemple).

Résultats. — Le tableau donne les résultats de deux groupes d'expériences. Dans le premier, nous avons comparé les quantités d'insuline libérées par des pancréas à canal ligaturé depuis un mois, au cours d'incubations dans des milieux à 0,75 et 7,5 mg de glucose par millilitre. La quantité d'insuline libérée passe en moyenne de 3 à 10 mU (milliunités) pour 10 mg de pancréas.

Dans le deuxième groupe d'expériences, des pancréas à canal ligaturé depuis 3 mois ont été incubés dans des milieux à 2,5 et 7,5 mg de glucose par centimètre cube; la quantité d'insuline produite passe de 10 à 29 mU pour 10 mg de pancréas. Dans les deux groupes d'expériences, l'addition de plasma au milieu d'incubation des pancréas ne semble pas avoir modifié les résultats.

Il semble donc qu'il ne s'agisse pas d'une simple libération de l'insuline contenue dans le pancréas, mais d'une sécrétion influencée par la concentration en glucose du milieu.

Bouman [7] a obtenu récemment une sécrétion d'insuline par le pancréas

Expérience	Consommation en glucose des diaphragmes due à l'insuline (mg glucose/g/h). A.	B.	C.
		Premier groupe.	
41.........	$0,26 \pm 0,20$ (6)		$0,75 \pm 0,10$ (5)
42 (*)......	$0,48 \pm 0,20$ (8)		$0,80 \pm 0,15$ (8)
43 (**)......	$0,22 \pm 0,09$ (8)		$1,04 \pm 0,10$ (8)
45 (*)......	$0,40 \pm 0,10$ (8)		$1,25 \pm 0,20$ (8)
46 (*)......	$-0,17 \pm 0,10$ (6)		$0,89 \pm 0,09$ (6)
Moyenne......	$0,27 \pm 0,07$ (*a*)		$0,97 \pm 0,07$ (*a*)
		Deuxième groupe.	
32.........		$1,14 \pm 0,23$ (10)	$1,09 \pm 0,18$ (9)
34 (*)......		$0,97 \pm 0,18$ (6)	$1,64 \pm 0,21$ (7)
35 (*)......		$0,80 \pm 0,15$ (9)	$2,06 \pm 0,13$ (10)
36.........		$1,57 \pm 0,12$ (7)	$2,37 \pm 0,25$ (7)
Moyenne......		$1,11 \pm 0,10$ (*a*)	$1,77 \pm 0,12$ (*b*)

Les colonnes A, B, C correspondent respectivement aux concentrations suivantes en glucose du milieu d'incubation des pancréas : 0,75, 2,5 et 7,5 mg/ml[3].

(*) Milieu d'incubation des pancréas additionnés de plasma de rat normal 1 %.

(**) Milieu d'incubation des pancréas additionnés de plasma de rat normal 10 %.

([a]), ([b]), Différence significative ($p < 0,001$).

Pour chaque expérience, le nombre de valeurs obtenues est indiqué entre parenthèses.

de Rat *in vitro*, par une technique comprenant trois incubations successives; dans la deuxième, pancréas et diaphragme sont incubés ensemble. Dans ces conditions, la sécrétion d'insuline semble moins importante, eu égard à la masse de pancréas employée. R. Rodriguez-Candela [8] a également obtenu une sécrétion d'insuline par le pancréas de Canard *in vitro*.

Ces méthodes permettront peut-être d'étudier sous un angle nouveau les facteurs qui conditionnent la sécrétion pancréatique d'insuline, en précisant les résultats déjà obtenus par la mesure de l'activité insulinique du plasma et en distinguant les hormones qui agissent directement sur l'insulino-sécrétion de celles qui l'influencent indirectement.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) Avec la collaboration de Mlle B. Pfaff.

(2) E. Anderson et J. A. Long, *Recent Prog. Horm. Res.*, 2, 1948, p. 209.

(3) M. Saffran et A. V. Schally, *Endoc.*, 56, 1955, p. 523.

(4) P. Mauleon, J. Legault-Demare et M. Suarez-Soto, *Acta endoc.*, 34, 1960, p. 163.

(5) Le Docteur P. J. Randle et Mr Gardiner (University of Cambridge, Department of Biochemistry, ont bien voulu nous apprendre cette méthode.

(6) T. Minesita, *Proc. japan. Ac.*, 34, 1958, p. 3.

(7) P. R. Bouman, *Acta endoc.*, 35, 1960, p. 560.

(8) R. R. Candela, Communication personnelle.

(*Institut de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Déclenchement de l'ovulation par le rapprochement sexuel chez les Mammifères dits « à ponte spontanée ». Expériences chez la Ratte mûre.* Note (*) de MM. **Claude Aron, Gitta Asch** et **Léopold Asch**, présentée par M. Robert Courrier.

En induisant l'acceptation du mâle chez la Ratte mûre, en dehors de la période normale de fécondation, on a constaté que le coït était susceptible de déclencher prématurément la ponte ovulaire.

De nombreuses attestations ont été apportées au cours de ces vingt dernières années en faveur d'un contrôle nerveux, à siège hypothalamique, de l'ovulation chez les animaux dits « à ponte spontanée », singulièrement chez la Ratte ([1]), ([2]), ([3]). On a même réussi à déclencher l'ovulation, chez cette espèce, soit par l'excitation électrique de certains centres hypothalamiques ([4]), soit par celle du noyau amygdalien ([5]).

Cependant la preuve n'a jamais été administrée qu'on pût provoquer expérimentalement la rupture folliculaire, chez la Ratte, par un stimulus semblable à celui réalisé physiologiquement par le coït chez la Lapine. Certes, on a observé des modifications du frottis vaginal après acceptation du mâle chez des rattes maintenues en œstrus permanent sous l'effet d'injections répétées de testostérone ([6]). Mais ces modifications ne prouvent pas, en l'absence de données histologiques ovariennes, que l'ovulation ait été réellement déclenchée par le coït.

Les expériences faisant l'objet de ce travail ont donc visé à rechercher si le rapprochement sexuel était susceptible de provoquer l'ovulation chez la Ratte.

Conduite des expériences. — Nos expériences ont porté sur 47 rattes vierges Wistar de notre élevage présentant des cycles absolument réguliers de 4 jours et pesant 190 g ± 2,8 ([9]). Ces animaux ont été répartis en deux lots.

1° Le premier comportait 29 rattes qui ont reçu le 1er jour du cycle, soit le lendemain de l'œstrus, entre 15 et 16 h. une injection sous-cutanée unique de 10 μg d'œstradiol, dans le dessein de favoriser une acceptation ultérieure du mâle.

Ces rattes ont donc été mises au mâle le second jour du cycle à 21 h, soit de 29 à 30 h après cette injection d'œstrogène. Le lendemain matin à 9 h, on a recherché les spermatozoïdes éventuellement présents dans le frottis vaginal afin d'établir si le rapprochement sexuel avait eu lieu ou non.

Les animaux ont été sacrifiés en fin d'après-midi du proœstrus, entre 18 h 30 mn et 19 h 30 mn, soit 51 à 52 h après le début de l'expérience.

2° Le second lot était composé de 18 animaux-témoins qui ont été soumis à l'action de l'œstradiol dans les mêmes conditions chronologiques

que les rattes du premier groupe, à l'exclusion de tout contact avec un mâle.

Les ovaires et les trompes utérines de chacun de ces animaux ont été débités en coupes sériées et soumis à un examen histologique.

Résultats expérimentaux. — Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Modalités expérimentales.		Nombres d'animaux.	Cas de lutéinisation.
Animaux-témoins soumis à la seule action de l'œstradiol		18	0
Animaux mis au mâle après administration de l'œstradiol	Spermatozoïdes dans le frottis	22	10
	Pas de spermatozoïdes	7	0

Il apparaît, tout d'abord, que dans les conditions où nous nous sommes placés la dose de 10 μg d'œstradiol s'est révélée sans action lutéinisante propre sur les ovaires des 18 animaux-témoins. Ces ovaires ont offert, en effet, l'image de croissance folliculaire caractéristique, chez des animaux non traités, du stade du cycle où ces rattes ont été sacrifiées.

On constate, en outre et surtout, que la lutéinisation ne s'est produite que dans le lot des rattes dont le frottis vaginal attestait, par la présence de spermatozoïdes, qu'elles avaient accepté le mâle. La différence observée, de ce point de vue, entre ce lot (10 cas de lutéinisation sur 22 rattes) et les deux autres groupes d'animaux (respectivement 0 cas sur 18 et 0 cas sur 7) se montre statistiquement très significative ($p < 0,01$) ([10]).

Ces phénomènes de lutéinisation se sont traduits, en huit cas, par la formation de corps jaunes postovulatoires coexistant ou non avec des corps jaunes à ovule inclus, et, en deux cas, par la seule apparition de cette dernière variété de corps jaunes. Ces deux types de formations lutéiniques présentaient un aspect semblable à celui des corps jaunes observés, chez des rattes non traitées, sacrifiées 20-24 h plus tard, soit l'après-midi de l'œstrus. De nombreux ovocytes ont été repérés dans les trompes des animaux ayant présenté des ruptures folliculaires.

Conclusions. — En induisant l'acceptation du mâle, chez des rattes adultes, en dehors de la période normale de fécondation, grâce à la mise en œuvre d'une dose d'œstradiol dépourvue en soi d'effets lutéinisants sur l'ovaire, dans les conditions chronologiques précises où nous l'avons administrée, nous avons constaté que le rapprochement sexuel était susceptible, chez un animal « à ponte spontanée », de mettre en jeu prématurément les mécanismes hormonaux impliqués dans la rupture des ovisacs ou dans la formation des corps jaunes à ovule inclus ([11]).

Tous se passe donc comme si ces mécanismes ne se distinguaient, chez les animaux « à ponte spontanée » ou « à ponte provoquée », que par une différence, en faveur des premiers, de la réactivité des centres hypothalamiques contrôlant la fonction gonadotrope préhypophysaire aux influences neuro-hormonales qui s'intègrent à leur niveau.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) J. W. Everett, C. H. Sawyer et J. E. Markee, *Endocrinol.*, 44, 1949, p. 218.

(2) J. W. Everett, *Comparative Endocrinology*, 1959, p. 174.

(3) G. W. Harris, *Acta endocrinol.*, suppl. 50, 1960, p. 15.

(4) B. V. Critchlow, *Anat. Rec.*, 127, 1957, p. 283.

(5) J. P. Bunn et J. W. Everett, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 369.

(6) S. J. Segal et D. C. Johnson, *Arch. Anat. micr. Morphol. Exp.*, 48 *bis*, 1959, p. 261.

(7) M. Lamotte, *Initiation aux méthodes statistiques en Biologie*, Masson, Paris, 1957, p. 92.

(8) Cl. Aron et L. Asch, *Arch. Anat. micr. Morphol. exp.*, 49, 1960, p. 177.

(9) Erreur standard de la moyenne.

(10) Nous avons utilisé la méthode exposée par Lamotte pour la comparaison des pourcentages établis à partir de petits effectifs (7).

(11) Il s'agit là, selon toute vraisemblance, d'une décharge réflexe de gonadostimuline, car nous avons montré qu'une préparation gonadostimulante administrée le second jour du cycle, entre 21 et 23 h, entraînait l'apparition, au bout de 24 h, soit le soir du proœstrus, de corps jaunes postovulatoires et de corps jaunes à ovule inclus (8).

(*Institut d'Histologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action directe de fragments d'hypothalamus de Cobaye adulte sur la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours en culture organotypique.* Note * de M. **Alexandre Petrovic** et M[lle] **Denyse Hay**, présentée par M. Robert Courrier.

En culture organotypique, un fragment d'hypothalamus ou de posthypophyse, fraîchement prélevé chez un cobaye adulte, a une action stimulante *directe* sur l'intensité fonctionnelle de la thyroïde.

Nous avons constaté que la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours d'incubation est apte à effectuer en culture organotypique la synthèse des tyrosines iodées, de triiodothyronine et de thyroxine ([1]), ([2]). Avant ce stade, les quantités d'hormones sont faibles, à partir de ce stade, leur production devient notable et s'accroît régulièrement avec l'âge de l'embryon. La stimulation *in vitro* de l'hormonogenèse thyroïdienne par la préhypophyse se traduit par une augmentation du pourcentage de thyroxine et une baisse du rapport MIT/DIT ([13]), allant de pair, après des délais égaux ou supérieurs à 16 h, avec une diminution significative de la radioactivité totale enregistrée au compteur de Geiger ([1]), ([2]). Nos observations rejoignent, en partie, celles faites chez le Rat ([5]), ([6]).

Sur cette base, nous avons cherché à évaluer, par comparaison, les effets de l'association en culture organotypique de fragments d'hypothalamus de cobaye adulte avec la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours d'incubation.

1. *Méthodes expérimentales.* — Nous avons utilisé pour la culture organotypique le milieu standard de Wolff et Haffen ([7]), ([8]) renfermant une dose traceuse de ^{131}I (1 μC/ml de milieu nutritif). Un fragment d'hypothalamus fraîchement prélevé est associé *in vitro* avec une moitié de thyroïde, l'autre moitié servant de témoin.

La radioactivité de chaque explant thyroïdien est mesurée au compteur de Geiger 16 h après le début de la culture. Les explants thyroïdiens d'une catégorie expérimentale sont ensuite groupés et soumis à l'étude radiochromatographique suivant le procédé de Roche et coll. ([9]) tel qu'il est utilisé par Geloso ([10]) : hydrolyse trypsique, suivie de chromatographie ascendante unidimensionnelle, en butanol ammoniacal et en butanol acétique.

L'analyse quantitative des deux radiochromatogrammes se fait au compteur de Geiger. Les résultats sont exprimés en pourcentage de l'activité totale d'un radiochromatogramme. La thyroxine est évaluée à partir du chromatogramme en butanol ammoniacal, les tyrosines iodées à partir du chromatogramme en butanol acétique.

2. *Résultats expérimentaux.* — Le tableau I résume les résultats de nos observations :

TABLEAU I.

Modalités expérimentales.	Résultats de la radiochromatographie de l'hydrolysat thyroïdien. Thyroxine (%).	MIT (%).	DIT (%).	$\frac{MIT}{DIT}$.	Radioactivité totale de l'explant thyroïdien déterminée au compteur de Geiger. Nombre de coups par 5 mn m.	σ.	n.	Rapport des variances F (*).
(T) Thyroïde seule (témoin)...	0,7	59,2	6,7	8,8	89 700	13 900	36	—
(A) Thyroïde et hypothalamus (région postérieure)......	1,9	36,4	7,7	4,7	51 810	14 335	8	F = 52,36 H.
(B) Thyroïde et hypothalamus (région moyenne)........	5,0	28,3	8,5	3,3	48 700	13 100	9	F = 69,0 H.
(C) Thyroïde et préhypophyse de Cobaye adulte (zone antérieure) (²)...........	7,1	36,5	12,5	2,9	51 300	24 600	35	F = 83,8 H.

(*) Les résultats des expériences A, B et C sont comparés à ceux de T.

L'association en culture organotypique d'un fragment d'hypothalamus, *fraîchement* prélevé chez un Cobaye adulte, avec la thyroïde de l'embryon de Poulet de 14 jours, a donc pour effet :

— une diminution hautement significative de la radioactivité totale telle qu'elle est enregistrée au compteur de Geiger 16 h après le début de la culture;

— une nette augmentation de la proportion de thyroxine et une baisse du rapport MIT/DIT dans l'hydrolysat thyroïdien.

Ces données sont à rapprocher des résultats de nos recherches sur l'association *in vitro* de la préhypophyse de Cobaye avec la thyroïde (*voir* la dernière rangée du tableau), dans les mêmes conditions expérimentales [1], [2]. Dans les deux cas, ainsi que le montre l'analyse comparative des tests du fonctionnement thyroïdien, les variations du métabolisme iodé se font dans le même sens et peuvent être du même ordre de grandeur. Les effets du tissu hypothalamique sur le fonctionnement thyroïdien mis en évidence dans ces expériences correspondent donc à une action de nette stimulation. D'ailleurs, les vésicules thyroïdiennes situées au voisinage du fragment hypothalamique présentent un épithélium plus élevé et une colloïde moins abondante et moins dense; or c'est là une image histologique classique de stimulation thyroïdienne [11], [12].

Des recherches poursuivies actuellement visent à établir la nature exacte et le mécanisme de cette action stimulante *directe* du tissu hypothalamique sur le fonctionnement de la thyroïde en culture organotypique. Quant à sa spécificité, il ressort de nos dernières expériences que la post-

hypophyse fraîchement prélevée est susceptible d'exercer des effets de même nature. L'étude de l'influence des autres parties du système nerveux central et de divers organes, glandulaires ou non, est en cours.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) A. Petrovic et D. Hay, *Abstr. 12th Annual Meeting of the Tissue Culture Association*, June 6-8, 1961, Detroit, No. 52.

(2) A. Petrovic (sous presse).

(3) J. Roche, G. H. Deltour, R. Michel et E. Velex, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 270.

(4) A. Tixier-Vidal et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2035.

(5) M. Pavlovic, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1673.

(6) M. Pavlovic, R. Michel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1723.

(7) E. Wolff et K. Haffen, *Texas Reports on Biol. a. Med.*, 10, 1952, p. 463.

(8) A. Petrovic, *Sem. Hôp. Paris, Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 662.

(9) J. Roche, M. Jutitz, S. Lissitzky et R. Michel, *Biochem. biophys. Acta*, 7, 1951, p. 257.

(10) J. P. Geloso, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2140.

(11) M. Aron, *C. R. Ass. Anat.*, n° 35, 1934, p. 7.

(12) M. Aron, *C. R. Soc. Biol.*, 132, 1939, p. 544.

(13) Ce rapport apparaît plus élevé *in vitro* qu'*in vivo*, ce qui, en se référant aux travaux de Roche et coll. (3) et de Tixier-Vidal et Assenmacher (4), révèle un ralentissement des synthèses thyroïdiennes dans les conditions de nos expériences en culture organotypique. MIT, mono-iodo-tyrosine; DIT, di-iodo-tyrosine.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences et Institut de Physiologie de la Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence d'un thermopériodisme journalier sur le développement des œufs non asséchés de* Chirocephalus stagnalis *Shaw* (*Crustacé Phyllopode*). Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons relaté les observations qui nous ont permis de mettre en évidence le fait que, dans les mares temporaires, chaque génération de Chirocéphales est séparée de la suivante par une période d'assèchement ([2]), même lorsque la durée d'immersion est théoriquement suffisante pour permettre l'apparition d'une nouvelle série d'éclosions. Or, il a été dûment établi par plusieurs auteurs et par nous-même ([3]), ([4]), ([5]) que les œufs des Phyllopodes peuvent se développer sans assèchement préalable. Pour concilier ces deux points de vue, *a priori* fort contradictoires, nous avons supposé ([1]) que les variations quotidiennes de la température de l'eau des mares étaient telles que les œufs se trouvaient hors des limites de températures favorables à leur développement, pendant un laps de temps suffisant pour suspendre momentanément l'embryogenèse. En effet, nos recherches antérieures ([5]) nous ont révélé que les œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* ne sont susceptibles de se développer que dans un certain intervalle de température.

L'objet de cette Note est précisément de vérifier l'hypothèse, formulée précédemment, concernant le déterminisme de la diapause naturelle des œufs du Chirocéphale. Pour procéder à cette vérification, nous avons soumis journellement des œufs non asséchés à des températures qui, normalement, bloquent le processus d'embryogenèse ([5]).

Déroulement de l'expérience. — Des femelles ovigères ([6]) sont ramenées vivantes d'une station de Meurthe-et-Moselle et élevées au laboratoire. Les œufs sont recueillis le plus tôt possible après la ponte puis distribués et immergés dans une série de 18 tubes. Les neuf premiers tubes, contenant une centaine d'œufs chacun, sont placés dans une chambre froide à 4°C respectivement pendant 0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 et 24 h par jour, les neuf autres tubes, de 70 œufs seulement, sont, de la même manière, mis à l'étuve à 25°C. En dehors de ces séjours au froid ou au chaud, la température de l'eau des tubes est maintenue constante à 17°C. Les tubes sont examinés régulièrement et les nauplii prélevés au fur et à mesure de leur éclosion. Les résultats de cette expérience sont rassemblés sur les graphiques ci-après.

Interprétation des résultats. — 1. *Action du froid* (*fig.* 1). — Nous constatons que les œufs qui ont été refroidis pendant 3, 6, 9, ..., 18 h par jour puis replacés, le reste du temps, à une température convenable, se développent normalement. Les pourcentages d'éclosions obtenus dans ces conditions sont remarquablement élevés. En revanche, si la durée de la

période froide vient à augmenter, le taux d'éclosions s'abaisse et s'annule rapidement.

Les basses températures ne semblent donc pas avoir d'influence néfaste sur le développement des œufs, mais elles en ralentissent néanmoins considérablement la vitesse. En effet, les éclosions se produisent d'autant plus

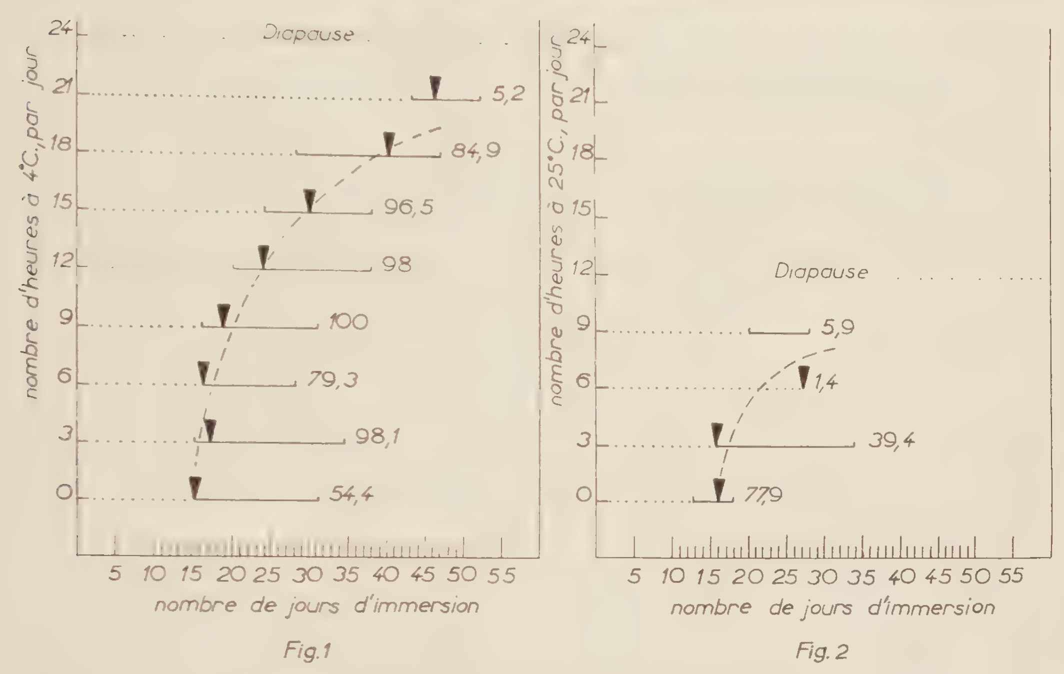


Fig. 1 et 2. — On lira, en abscisses, le nombre de jours d'immersion et, en ordonnées, le nombre d'heures durant lesquelles les œufs demeurent, chaque jour, soit à 4°C (*fig.* 1), soit à 25°C (*fig.* 2).

Chaque trait plein représente la durée de la période d'éclosion pour un lot d'œufs déterminé; il est suivi d'un nombre exprimant le pourcentage d'éclosions obtenu dans les conditions indiquées en ordonnées.

Les triangles noirs situent, pour chaque lot d'œufs et par rapport au premier jour d'immersion, les nombres d'éclosions maximales.

tardivement que la période froide est plus longue. C'est d'ailleurs ce qu'exprime le tableau suivant :

Nombre d'heures par jour à 4°C.	Apparition du premier nauplius.	Maximum d'éclosions.	
0	15e jour après ponte	15e jour après ponte :	22,4 %
3	15e » » »	17e » » »	33,9
6	16e » » »	16e » » »	47,9
9	16e » » »	19e » » »	26,2
12	19e » » »	23e » » »	34,9
15	24e » » »	29e » » »	31,3
18	28e » » »	41e » » »	19,3
21	45e » » »	47e » » »	3 éclos.

On remarquera qu'il n'y a pas de proportionnalité entre le temps qui sépare la ponte de l'éclosion et la durée du séjour au froid.

2. *Action de la chaleur* (*fig.* 2). — Si le pourcentage d'éclosions des œufs témoins est élevé (77,9 %), celui des œufs qui ont séjourné 3 h par jour à 25°C l'est beaucoup moins (39,4 %). En outre, lorsque la durée de la période chaude se prolonge au-delà de ce temps, les œufs ne tardent pas à entrer en diapause. C'est ainsi que le lot d'œufs placé à 25°C pendant 9 h n'a donné naissance qu'à quatre nauplii et que les œufs demeurés 12, 15, 18, 21 et 24 h au chaud n'ont pas éclos. Les hautes températures sont donc nettement défavorables au déroulement normal de l'embryogenèse.

En conclusion, il est prouvé que le développement des œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* est suspendu ou considérablement ralenti lorsque les œufs séjournent, pendant un temps suffisant, hors des limites de température favorables à leur éclosion. Cela peut, à notre avis, expliquer la diapause naturelle des œufs du Chirocéphale. En effet, la température de l'eau des mares n'est jamais constante et les fluctuations journalières se situent le plus souvent, pour ne pas dire toujours, en dehors de l'intervalle de température optimale [7], [1]. Dans ces conditions, et à la lumière des résultats énoncés précédemment, on conçoit aisément que, dans la nature, le développement des œufs ne puisse s'effectuer avant l'assèchement complet des mares, lesquelles sont, en général, de courte durée.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3052.

([2]) Observation qui vient d'être récemment confirmée par R. E. Hall, *Hydrobiologia*, 17, n° 3, 1961, p. 205-217.

([3]) Mathias, *Actualités scientifiques et industrielles*, Paris, 1937.

([4]) Chaigneau, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, n°s 5-6, 1959, p. 398-407.

([5]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

([6]) Dans un Mémoire sur le développement post-embryonnaire de *Chirocephalus stagnalis*, nous avons signalé que le passage des ovocytes dans la poche à œufs ne se produit qu'après l'accouplement (*La Terre et la Vie*, 106, n° 1, 1959, p. 174-182).

([7]) M. Nourisson et P. Aguesse, *Année Biologique* (sous presse).

(*Institut de Biologie de la Faculté des Sciences de Nancy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques propriétés biochimiques de l'acide rhodizonique. Cystéamine, mercaptoéthanol et mercaptoacides.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide rhodizonique présente vis-à-vis des différents thiols étudiés des propriétés oxydantes comparables à celles décrites pour la cystéine. Seul l'acide mercapto-propionique ne réagit pas avec le rhodizonate. La cystéamine donne lieu également à une réaction d'addition.

Poursuivant l'étude du comportement des composés à fonction thiol vis-à-vis de l'acide rhodizonique, j'ai retenu les corps ci-après, dont la structure est apparentée à celle de la cystéine [1], [2] :

NH_2 H	NH_2 COOH	H COOH	H COOH	H COOH
CH	CH	CH	CH_2	CH_2
CH_2	CH_2	CH_2	HS	CH
HS	HS	HS		HS COOH
Cystéamine.	Cystéine.	Acide β-mercapto-propionique.	Acide thioglycolique.	Acide thiomalique.

La réactivité de ces différents composés sulfhydrylés vis-à-vis du rhodizonate (RDZ) a été mesurée en dosant le nombre de groupes thiol n'ayant pas réagi après 30 mn au bain-marie à agitation de Dubnoff, à 25°. Les dosages sont effectués par ampérométrie au nitrate d'argent, en milieu ammoniacal, à l'électrode de platine tournante [3].

Effet du pH. — J'ai utilisé le tampon de Mac Ilvaine (phosphate-acide citrique) : les concentrations initiales sont respectivement : 5 mM/l en acide rhodizonique, 30 mM/l pour chacun des thiols étudiés, exception faite de la cystéamine : 30 mM/l. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 1.

Ces courbes appellent les remarques suivantes :

— l'acide β-mercaptopropionique ne présente aucune tendance à l'oxydation entre pH 1 et 9, en présence de rhodizonate. Ceci est surprenant compte tenu de la forte réactivité de la cystéine [1], les deux corps ne différant que par la présence ou l'absence du groupement α-aminé. Ce résultat confirme l'importance de l'interaction entre le groupement —NH_2 et la fonction thiol située en α;

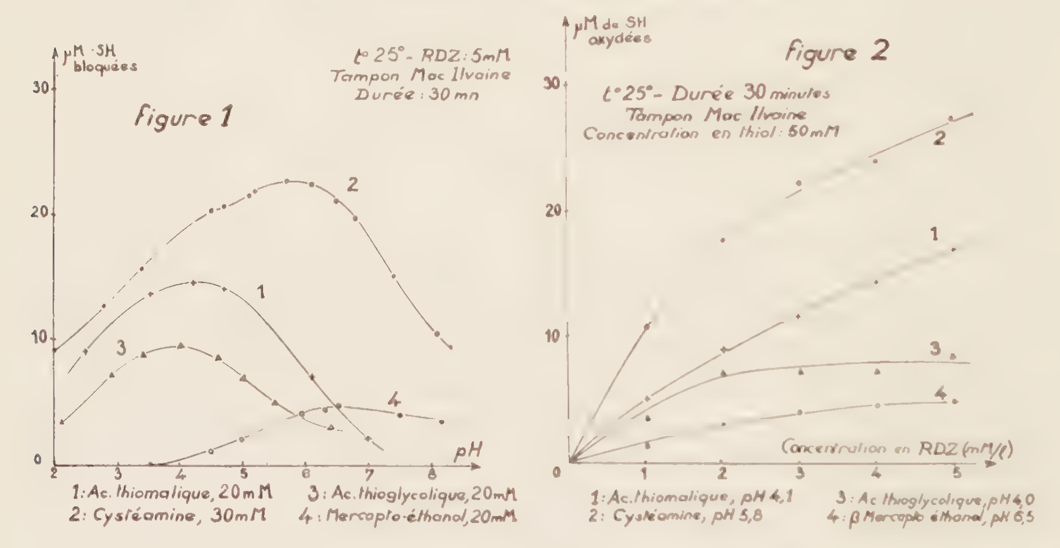
— l'acide thiomalique (courbe 1) qui diffère du précédent par la présence d'un groupe —COOH en α de la fonction thiol, réagit normalement avec l'acide rhodizonique (RDZ) suivant la réaction d'oxydo-réduction donnant naissance à la tétrahydroxyquinone (THQ) :

$$RDZ + 2RSH \rightarrow THQ + RS{-}SR,$$

$$THQ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow RDZ + H_2O$$

dans un deuxième temps la tétrahydroxyquinone se réoxyde à l'air en régénérant l'acide rhodizonique ([1]). L'optimum pour l'acide thiomalique est situé à pH 4,2;

— l'acide thioglycolique (courbe 3) a un comportement identique à celui de l'acide thiomalique, l'optimum de pH est voisin de 4,0. Dans les deux cas, il semble que la présence d'un groupe carboxyle en α de la fonction thiol restitue à cette dernière sa réactivité. Ces résultats expérimentaux confirment les travaux de De Deken et coll. ([4]) sur la structure intramoléculaire de la cystéine et des composés voisins. D'après ces auteurs, la présence d'un groupe carboxyle en α du groupe —SH est capable d'induire une liaison hydrogène rendant plus labile l'atome d'hydrogène porté par le soufre. Par contre, dans le cas de l'acide β-mercaptopropionique, le groupe carboxyle est trop éloigné de la fonction thiol et ne peut plus influencer la mobilité du proton;



— la cystéamine (courbe 2) donne une courbe en fonction du pH qui rappelle celles obtenues pour la cystéine, l'homocystéine et le glutathion ([2]). Elle est caractéristique de l'existence d'une réaction d'addition due à la fonction amine. L'optimum de la réaction d'oxydo-réduction est situé à pH 5,9; la réaction d'addition, qui provoque encore l'apparition d'une coloration noirâtre de la solution, est responsable du léger décrochement horizontal que subit la courbe au voisinage de pH 4,5. La proximité des deux optimums empêche une meilleure différenciation. Enfin, le mercapto-éthanol (courbe 4) ne commence à s'oxyder que pour les valeurs de pH supérieures à 4; son oxydation présente un léger optimum vers pH 6,5.

Effet de la concentration en rhodizonate. — Au pH optimal d'oxydation des divers composés thiol et pour une concentration initiale de 50 mM/l, j'ai étudié le nombre de micromoles de RSH oxydées, en fonction de la concentration en acide rhodizonique. Les résultats obtenus figurant dans le tableau I sont représentés par les courbes de la figure 2.

TABLEAU I.

Concentration en Rhodizonate (mM/l).	Nombre de micromoles de thiol oxydées (*).			
	Acide thiomalique.	Cystéamine.	Acide thioglycolique.	Mercaptoéthanol.
1	5,0	11,0	3,5	1,2
2	8,8	17,5	7,0	3,0
3	11,4	22,0	7,0	3,8
4	14,0	23,5	6,8	4,3
5	16,6	27,0	8,2	4,6

(*) Nombre de micromoles de thiol oxydées par millilitre de solution après 30 mn de réaction à 25°; concentration initiale : 50 µmoles/ml.

Ces résultats permettent d'établir l'ordre de réactivité comme suit : cystéamine, acide thiomalique, acide thioglycolique et enfin mercapto-éthanol. Par rapport aux composés déjà étudiés ([2]), la cystéamine se situe immédiatement avant la cystéine et après le glutathion et l'homo-cystéine; les trois autres composés étudiés ont une réactivité inférieure à celle de la cystéine.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 158.

([2]) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3672.

([3]) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.

([4]) R. H. DE DEKEN, J. BROEKHUYSEN, J. BÉCHET et A. MORTIER, *Biochim. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 45.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *Cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Caractérisation des ribonucléases après électrophorèse en gélose.* Note de M. **José Uriel** et M[lle] **Janine Courcon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une technique très simple qui permet de mettre en évidence dans une plaque de gélose, après séparation électrophorétique, l'activité ribonucléasique; cette technique est très sensible.

Nous décrivons ici un procédé permettant la caractérisation directe de l'activité ribonucléasique dans des préparations soumises à l'électrophorèse en gélose. Le principe de la technique est le suivant : immédiatement après la séparation électrophorétique de l'enzyme ou d'une préparation susceptible de la contenir, la plaque de gélose est plongée dans une solution d'acide ribonucléique (ARN) où elle est laissée en incubation pendant

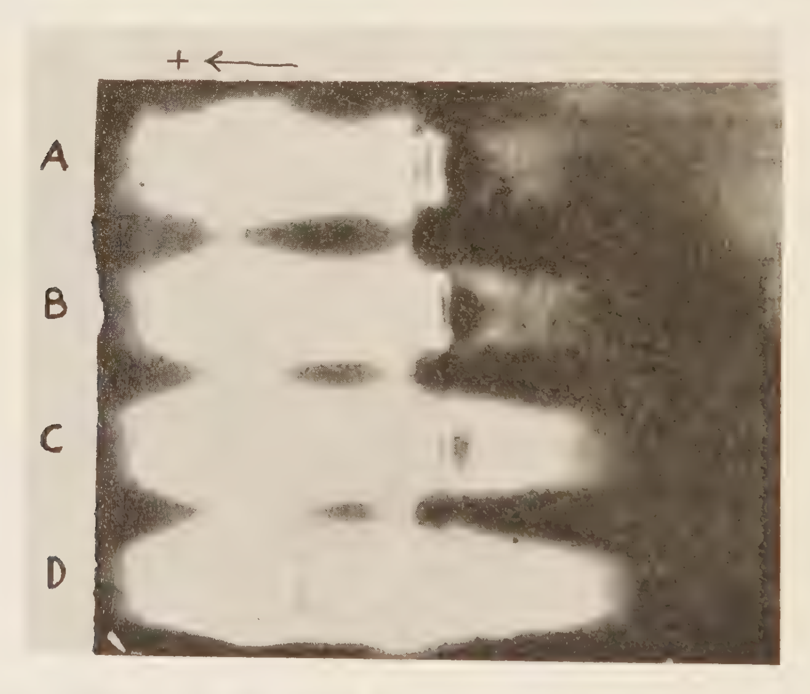


Fig. 1. — Caractérisation de l'activité ribonucléasique d'une preparation de RNase 2×cristal., N. B. Co. Ohio, U. S. A.), A, B, C et D respectivement : 0,05, 0,25, 1,25 et 5 μg de RNase par prise d'essai.

un temps défini. La plaque est ensuite retirée de la solution puis, successivement fixée, desséchée et finalement colorée par la pyronine. L'acide ribonucléique ayant imbibé le gel, le fond de gélose apparaîtra uniformément coloré sauf aux endroits de la plaque possédant une activité ribonucléasique. A ces endroits, l'ARN ayant été dépolymérisé par la ribonucléase (RNase), la coloration fait défaut (*fig.*).

Une technique histochimique de caractérisation des RNases basée sur un principe analogue au nôtre, a été récemment décrite par Daoust [1].

Réactifs. — 1. Solution d'acide ribonucléique à 0,5 % dans un tampon acétate-acide acétique à pH 5,5 (acétate de sodium 0,2 M et acide acétique, 0,03 M, mélangés à parties égales).

2. Solution à 25 % d'alcool éthylique, contenant 5 % d'acide acétique.

3. Solution à 0,2 % de pyronine Y dans un tampon acétate-acide acétique de pH 4,7 (acétate de sodium, 0,4 M et acide acétique, 0,4 M, mélangés à parties égales).

Mode opératoire. — *a. Électrophorèse en gélose* [2] : Soumettre les plaques de gélose à 1 % dans du tampon véronal sodique de pH 8,2 et de force ionique de 0,025 pendant 50 à 60 mn à une différence de potentiel de 8-10 V/cm.

b. Incubation : Plonger les plaques pendant 30 mn à 40°C dans le réactif 1.

c. Post-incubation : Retirer les plaques du réactif 1 et les laisser pendant encore 60 mn à la même température (protéger les plaques de la dessiccation en les mettant dans une boîte ou réservoir clos et humidifié).

d. Fixer les plaques pendant 2 h dans le réactif 2.

e. Sécher les plaques sous papier filtre.

f. Colorer par la pyronine (réactif 3) d'après la technique décrite par Uriel et Avrameas [3].

La réaction est très sensible. Moins de 0,05 μg de RNase dans la prise d'essai peuvent déjà être détectés (*fig.* 1). Les meilleurs résultats ont été obtenus en travaillant avec des concentrations de l'ordre de 0,1 mg/ml d'une préparation commerciale deux fois cristallisée (N. B. Co., Ohio). En général, avec des préparations d'activité ribonucléasique inconnue, il convient de faire un premier essai en utilisant des concentrations variables, de façon à pouvoir fixer l'intervalle de concentrations le plus approprié. Il faut remarquer qu'une trop forte activité ribonucléasique risque de dépolymériser trop vite et en trop grande proportion l'acide ribonucléique qui sert de substrat et de gêner ainsi la netteté de la réaction.

(1) R. Daoust, *Exp. Cell. Res.*, suppl. 7, 1959, p. 40.
(2) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochem. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(3) J. Uriel et S. Avrameas, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1524.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie microbienne.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Rôle des divers cycles du catabolisme du glucose dans la production de l'adénosine triphosphate du cristallin. Étude* in vitro. Note (*) de MM. **Jean Klethi** et **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

In vitro, la glycolyse anaérobie fournit la quasi-totalité de l'adénosine triphosphate (ATP) du cristallin; les cycles de Krebs et des pentoses ne paraissent pas y participer. La fructose-1.6-phosphate est un substrat préférentiel.

Au cours de recherches antérieures, nous avons constaté que le taux de phosphorylations de l'adénosine diphosphate (ADP) en ATP diminue dans le cristallin quand on passe de la zone antérieure constituée par l'épithélium et les fibres jeunes vers les fibres âgées de la zone corticale ou centrale [1]. Dans le présent travail, nous cherchons à préciser la part des divers cycles de dégradation du glucose dans la production d'ATP au niveau du cristallin.

Nos essais ont porté sur des homogénats de cortex de cristallin de veau dans une solution de KCl 0,12 M + $NaHCO_3$ 0,02 M à raison de 1 g de substance fraîche pour 2 ml de solution. 3 ml d'homogénat additionnés de 10 μM d'ADP ont été incubés en présence des divers substrats : glucose, 0,01 mM; galactose, 0,01 mM; glucose-6-phosphate, 0,01 mM; acide 6-phosphogluconique, 0,01 mM; fructose-1.6-phosphate, 0,01 mM; acide 3-phosphoglycérique, 0,01 mM; pyruvate, 0,01 mM et α-cétoglutarate, 0,01 mM. Les incubations effectuées à 37° d'une durée de 15 mn étaient arrêtées par addition d'acide perchlorique 0,24 N, concentration finale. Après élimination de l'acide perchlorique par la potasse, on a procédé à une chromatographie des nucléotides sur colonne de Dowex 1 × 8, 200-400 mesh, forme formique selon une technique indiquée ailleurs [2]. Les résultats de nos essais sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Quantité d'ATP produite par 3 ml *d'homogénat de cristallin.*
(Conditions indiquées dans le texte.)

Substrats.	ATP (μM).
Homogénat seul	0.2
Glucose	2.6
Galactose	0.2
Glucose-6-phosphate	5.3
Ribose-5-phosphate	1.6
Fructose-1.6 phosphate	9.9
3-phosphoglycérate	3.4
α cétoglutarate	0.2

Il en ressort que les substrats de la glycolyse présents dans l'homogénat suffisent à eux seuls pour produire une faible quantité d'ATP qui

demeure sensiblement la même après addition de galactose. Le glucose ajouté entraîne un accroissement important de la formation d'ATP mais des meilleurs rendements sont obtenus par le glucose-6-phosphate et surtout par le fructose-1.6-phosphate. Nous avons également constaté qu'en l'absence ou en présence d'oxygène, la production d'ATP est identique, ce qui indique que le cycle de Krebs ne peut contribuer que dans une très faible mesure à la formation de l'ATP dans le cristallin. Ceci n'exclut pas le fonctionnement du cycle de Krebs *in vivo*. L'un de nous a noté, en effet, une respiration significative des mitochondries du cristallin qui existent cependant en nombre extrêmement faible, surtout au niveau du cortex ([3]). L'addition au milieu d'incubation de monoiodo-acétate bloque quasi totalement la phosphorylation de l'ADP. On trouve dans ces conditions une nette diminution de l'ADP avec formation d'une faible quantité d'ATP parallèlement à l'accroissement de l'AMP, dus à une activité myokinasique que nous avons mise en évidence. La production d'ATP en présence de glucose-6-phosphate reste inchangée après l'addition au milieu d'incubation de TPN, transformé quantitativement en TPNH et ceci même en présence d'un excès de DPN dont aucune fraction ne se trouve réduite. Ces faits montrent que le rôle éventuel d'une trans-déshydrogénation du type TPNH + DPN → DPNH + TPN dans la genèse d'ATP du cristallin est peu probable.

L'ensemble des résultats indique que le cycle de Krebs ou celui des pentoses ne paraît pouvoir fournir que des quantités négligeables d'ATP en face de celles issues de la glycolyse anaérobie. Le fructose-1.6-phosphate s'avère être un substrat préférentiel, peut-être à cause du caractère limitant des enzymes conduisant à l'hexose diphosphate.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) J. Klethi et P. Mandel, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1960, p. 1328.

([2]) J. Klethi et P. Mandel, *Biochim. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 642.

([3]) N. Virmaux, A. Porte, A. Brini et P. Mandel, *Exp. Cell Research* (sous presse).

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg*).

MICROBIOLOGIE. — *Influence de l'alimentation carbonée sur le taux de sporulation de mutants de sporulation de* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous rapportons l'influence de la nature de l'alimentation carbonée et de la concentration en glucose sur le taux de sporulation des mutants oligosporogènes et asporogènes de *Bacillus megaterium*. La signification des résultats est discutée.

On peut d'après Schaeffer et Ionesco [1] distinguer chez les bactéries sporogènes, deux types de mutants qui ne sporulent pas normalement : les mutants oligosporogènes (Osp) et les mutants asporogènes (Sp^-). Les mutants Osp sont capables de sporuler mais leur taux de sporulation est faible (1.10^{-1} à 1.10^{-6}) et les clones formés à partir des spores se comportent comme la souche mère; les mutants Sp^- sont incapables de sporuler, sauf évidemment après mutation réverse.

Matériel et techniques. — Les mutants proviennent de la souche sauvage sporogène MA. Les deux souches Osp sont des mutants spontanés sélectionnés par repiquages, l'une Osp 106 possède les mêmes constituants glucidiques et lipidiques que la souche MA, l'autre Osp Bgl ne synthétise pas de lipide β-hydroxybutyrique [2]. Une des souches Sp^-, Sp^- 102, est également un mutant spontané sélectionné par repiquages, l'autre Sp^- 302 provient d'une irradiation γ de spores de MA.

Les mutants Osp 106, Osp Bgl et Sp^- 102 ne présentent au microscope ordinaire aucune modification morphologique appréciable après la fin de la croissance; en revanche le mutant Sp^- 302 est une souche abortive, c'est-à-dire que l'inclusion des spores se fait normalement mais celles-ci n'acquièrent jamais aucune thermorésistance et sont libérées dans le milieu sous forme de corpuscules non réfringents dont la viabilité est rapidement perdue. Toutes les techniques bactériologiques et une étude biochimique des mutants Osp 106, Sp^- 102 et Sp^- 302 ont été rapportées ailleurs [2].

Résultats. — *a. Sporulation par épuisement du glucose.* — Des cellules en croissance exponentielle en milieu complexe sont ensemencées dans le milieu minéral contenant 1 g/l de glucose à raison de 2.10^7 cellules/ml (au maximum de croissance environ $2{,}5.10^8$). Le taux de croissance est le même pour toutes les souches 0,7 division/heure; les spores thermorésistantes sont comptées 24 h après l'épuisement du glucose, les différents taux de sporulation sont rapportés sur le tableau.

b. Sporulation par épuisement de différents substrats carbonés. — Les différents substrats carbonés sont ajoutés au milieu minéral à la concentration de 1 g/l. Cultivée en présence de tous ces substrats, la souche sauvage MA sporule normalement.

Osp 106 : Le taux de sporulation varie entre 1.10^{-4} et 1.10^{-5} avec les substrats suivants : glucose, fructose, maltose, saccharose, arabinose, glycérol, mélibiose, acide glumatique et *m*-inositol; il s'élève à 3.10^{-2} avec le galactose et 15.10^{-2} avec le lactose. Ainsi le remplacement du glucose par un produit de la première liste n'agit pratiquement pas sur le taux de sporulation, en revanche la culture en présence de galactose l'augmente de 500 à 1000 fois et celle en présence de lactose de 5 000 à 15 000 fois. Les spores formées dans ces conditions conservent les propriétés de sporulation de la souche.

TABLEAU.

Taux de sporulation sur glucose des différentee souches.

Souches.	Taux de sporulation de la souche.	Taux de sporulation d'une population provenant d'une spore.
MA	90.10^{-2}	90.10^{-2}
Osp 106	1.10^{-4}	1.10^{-4}
Osp Bgl	3.10^{-3}	3.10^{-3}
Sp^- 102	1.10	20.10^{-2}
Sp^- 302	$< 1.10^{-8}$	–

Osp Bgl : Cette souche présente le même effet galactose et lactose que la souche Osp 106, le remplacement du glucose par le galactose et le lactose fait passer le taux de sporulation de 3.10^{-3} à 30.10^{-2}.

Sp^- 102 et Sp^- 302 : Les deux souches Sp^- ne présentent aucun effet de ce type quel que soit le substrat carboné utilisé.

c. Culture en continu en présence de glucose. — L'expérience est réalisée avec Osp 106 et Sp^- 102 dans les mêmes conditions que pour la souche sauvage [3]. On peut régler le débit de sorte que la croissance se poursuit pendant 48 h à $\mu = 0,2$. En aucun cas on n'observe de sporulation pendant la croissance, ni d'augmentation du taux de sporulation 24 h après la fin de la croissance.

DISCUSSION. — La classification des mutants d'après le taux de sporulation ne correspond à aucune différence biochimique apparente entre Osp 106 et Sp^- 102 et met en évidence une différence très nette entre Sp^- 102 et Sp^- 302 [2]. Cependant la réponse aux conditions de sporulation, si l'on compare les cultures en présence de glucose à celles en présence de lactose, est tout à fait significative, alors qu'on rétablit un taux de sporulation presque normal chez les deux Osp, on n'agit absolument pas sur celui des deux Sp^-.

Dans la discussion de ses résultats, Schaeffer [4] pense que les souches Sp^- auraient subi une mutation dans des gènes de structure responsables du processus de sporulation et que les souches Osp seraient soit des Sp^- imparfaitement bloqués, soit plus vraisemblablement mutants dans des gènes de régulation responsables du déclenchement de la sporulation.

En ce qui concerne les mutants Sp⁻ de *Bacillus megaterium*, il ne fait pas de doute, d'après l'analyse biochimique et les modifications morphologiques, que le mutant Sp⁻ 302 qui s'engage fortement dans la voie de la sporulation, est muté dans un gène de structure et il ne présente pas l'effet lactose. En revanche, le mutant Sp⁻ 102 qui morphologiquement et biochimiquement ne se différencie pas du Osp 106 cultivé sur glucose, ne répond pas non plus à l'effet lactose. Si on admet les hypothèses de Schaeffer, il faut penser que ce mutant, bien que sachant déclencher le phénomène de sporulation, est immédiatement bloqué dans le processus, de sorte qu'il est très difficile de déceler une quelconque modification.

En ce qui concerne les mutants Osp, étant donné notre complète ignorance du mécanisme biochimique responsable de l'apparition, lorsque la croissance cesse, des enzymes de la sporulation, il est seulement tentant de rapprocher l'effet lactose sur les souches Osp de l'effet lactose sur la souche sauvage [3]. Lors de la culture en présence de lactose, on observe un déclenchement partiel de la sporulation pendant la croissance chez la souche sauvage et le comportement des Osp se rapproche de celui de la souche sauvage cultivée en présence de glucose. Cependant, la culture en continu des Osp en présence de glucose, dans des conditions où la souche sauvage sporule [3], ne rétablit pas, chez ces mutants, un comportement normal. On peut donc penser que le métabolisme glucidique inhibe davantage le déclenchement de la sporulation chez les Osp que chez la souche sauvage. Dans les deux types de souches, il est possible qu'un produit du métabolisme du lactose joue le rôle d'inducteur.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) P. Schaeffer et H. Ionesco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.

(2) J. P. Aubert, J. Millet, E. Pineau et G. Milhaud, *Biochim. Bioph. Acta*, 51, 1961, p. 529.

(3) J. P. Aubert, J. Millet et C. Castoriadis-May, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.

(4) P. Schaeffer, *Thèse* (thèse complémentaire), Paris, 1961.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Étude du pouvoir bactériocinogène dans le genre* Listeria. Note de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Listeria monocytogenes produit des bactériocines actives sur diverses cultures du même genre (monocines). Jusqu'à présent, ces monocines appartiennent au moins à quatre types différents. La description récente de plusieurs nouvelles familles de bactériocines révèle que leur biosynthèse intéresse toutes les classes des *Eubacteria* et des *Mycobacteria* (sauf les Azotobacteriales).

Sword et Pickett [1] ont signalé récemment que certaines cultures non lysogènes de *Listeria monocytogenes* élaboraient, après irradiation par les rayons ultraviolets, des substances antibiotiques qui pourraient être analogues aux colicines. Nous nous sommes proposé de préciser la nature de ces substances.

Nous avons étudié, dans ce dessein, 31 souches de *Listeria monocytogenes* appartenant aux divers sérotypes actuellement connus : sérotype 1 (souches n°s 9000, 9003, 10401); 1 *a* (1896 X, 8615); 1 *b* (11467, 13272); 2 (C 1848, 10878, 10574, 11929); 3 (2469 X, 10576, 10594, 10905, 11286, 11628, 12130); 4 *a* (700 X, 10921, 10447, 10867, 10877, 12643; 4 *b* (1697 X, 9001, 10473, 11223, 10407), 4 *ab* (9990, 12029). La propriété bactériocinogène a été recherchée par les techniques de Gratia et collab. [2], de Fredericq et Levine [3], par la technique dite « de contact » [4] et par l'induction au moyen d'une dose convenable de rayons ultraviolets [5] des cultures en phase exponentielle de croissance; après centrifugation les liquides surnageants des cultures induites ont été stérilisés par le chloroforme ou la streptomycine (200 μg/ml). Les souches sensibles utilisées, comprennent ces 31 souches de *Listeria*, ainsi que diverses souches d'*E. coli*, de *Serratia*, d'*Erwinia*, de *Pseudomonas* et de *Xanthomonas* qui nous servent de cultures révélatrices pour les diverses bactériocines produites par ces espèces. *Résultats.* — L'emploi des diverses techniques précitées a permis de constater que sept souches (700 X, 1896 X, 9000, 9003, 10867, 10905 et 12130) ont une action antagoniste sur toutes les cultures suivantes : 9001, 9990, 10407, 10447, 10473, 10574 ainsi que sur la culture inhibitrice 700 X (toutefois, la souche 10905 n'exerce aucune action sur 700 X); ces sept souches actives n'ont pas d'effet sur les autres cultures révélatrices que nous avons employées (*E. coli, Serratia, Erwinia, Pseudomonas* divers, etc.). Parmi les cultures inhibées, la souche 10407 est la plus sensible (un mutant de cette dernière qui résiste à 200 μg/ml de streptomycine, nous sert de souche révélatrice). Il existe, semble-t-il, une certaine exclusion entre les sérotypes des bactéries productrices et ceux des bactéries sensibles : en général, les sérotypes producteurs sont rarement sensibles (sauf 4 *a*); les sérotypes non producteurs sont fré-

quemment inhibés (notamment 2 et 4 *b*) et *vice versa*. Les inhibitions observées sont dues à la production de substances antibiotiques qui possèdent les propriétés générales des bactériocines : *a*. activité létale sans multiplication et structure particulaire; *b*. action spécifique qui se limite à certaines souches de l'espèce sensible. Contrairement aux autres bactériocines, leur spectre d'activité ne présente que peu de variété; d'autre part, les quelques mutants difficilement isolables qui résistent à chacun de ces antibiotiques perdent leur sensibilité aux six autres bactériocines. Ces agents auraient donc, semble-t-il, le même récepteur bactérien et appartiendraient au même groupe A. La recherche de l'activité réciproque des souches productrices permet de répartir leurs antibiotiques en : 1° un groupe comprenant les cinq bactériocines 1896 X, 9000, 9003, 10867 et 12130 qui inhibent 700 X, 2° une bactériocine du type A 1 produite par 10905, souche inactive sur 700 X et résistante aux cinq bactériocines du groupe précédent, 3° une bactériocine du type A 2 élaborée par 700 X, souche résistante à 10905 (et, bien entendu, à 700 X), mais sensible aux cinq bactériocines du groupe précédent; *c*. thermolabilité : elles sont inactivées à 50°C après une durée de chauffage variable suivant le titre des préparations antibiotiques; seule, la bactériocine 10867 résiste à cette température; elle se sépare donc des quatre bactériocines du groupe auquel elle appartenait et forme le type A 3 de ces bactériocines; *d*. ces agents ne sont sensibles ni à la trypsine ni à l'α-chymotrypsine; cette constatation confère à *Listeria monocytogenes*, espèce non protéolytique, une certaine originalité : en effet, les espèces non protéolytiques (*E. coli*, *Shigella* diverses, *P. pestis*, etc.) produisent des bactériocines presque toujours sensibles à la trypsine alors que les bactériocines résistant à cette enzyme se rencontrent fréquemment chez les espèces protéolytiques (*Serratia*, *Pseudomonas* et *Xanthomonas* divers, *B. megaterium*, etc.); *e*. précipitation par les sels neutres à une concentration relativement faible (50 à 60 % de la saturation); *f*. inductibilité par les rayons ultraviolets : l'irradiation des cultures provoque une augmentation du titre de la bactériocine souvent très supérieure à celle observée chez les autres espèces bactériocinogènes (10 à 50 fois et même 100 fois au lieu de 10 à 20 fois seulement). Soulignons le fait que les mêmes cultures non irradiées présentent une activité très faible ou nulle. Les bactériocines des *Listeria* agissent donc principalement sur des cultures appartenant au même genre. Inversement, les colicines, les pyocines, les fluocines et les marcescines n'ont pas d'effet sur les cultures révélatrices de *L. monocytogenes*. Pour toutes ces raisons, les antibiotiques produits par cette espèce forment une nouvelle famille de bactériocines que nous proposons de désigner sous le terme de monocines. Dans l'état actuel de nos recherches, cette famille comprend donc au moins quatre bactériocines qui appartiennent au même groupe A : 1° bactériocine A 1 (souche type : 10905); 2° A 2 (700 X); 3° A 3 (10807); 4° groupe résiduel ou type A 4 (1896 X, 9000, 9003, 12130).

Les monocines viennent s'ajouter à la liste des 14 bactériocines connues; rangées dans l'ordre chronologique de leur découverte, ce sont les : 1° colicines (espèces productrices : toutes les *Enterobacteriaceæ* sauf *Proteús*, *Serratia* et *Erwinia* divers); 2° staphylococcines (*Micrococcus pyogenes*); 3° bactériocines (?) produites par *Sporocytophaga myxococcoides* ([6]); 4° mégacines (*Bacillus megaterium*); 5° pyocines (*Pseudomonas pyocyanea*); 6° fæcines (ou fœcalicines) (*Streptococcus fæcium* et *S. fœcalis*); 7° la pesticine (*Pasteurella pestis*); 8° tuberculocines (souches atypiques de *Mycobacterium tuberculosis*); 9° columnaricines (*Chondrococcus columnaris*); 10° bactériocines (?) élaborées par *Vibrio choleræ* ([7]); 11° marcescines (*Serratia marcescens* et diverses); 12° fluocines (*Pseudomonas fluorescens*); 13° phaséolicines (*Xanthomonas phaseolus* et divers); 14° carotovoricines (*Erwinia carotovora* et divers). La bactériocinogénie est donc une propriété des microbes appartenant à toutes les classes des *Eubacteria* et des *Mycobacteria* (sauf celle des Azotobacteriales); elle intéresse notamment presque toutes les familles des *Eubacteria* qui ne sont pas constituées principalement d'espèces anaérobies (*Clostridiaceæ*, *Plectridiaceæ* par exemple) ou chimiolithotrophes (*Protobacteriaceæ*).

Peut-on attribuer, dans l'état actuel de nos connaissances, un rôle biologique important à cette propriété antibiotique si communément rencontrée parmi les bactéries ? La fragilité à l'égard du milieu extérieur et de l'organisme animal des bactériocines, qui sont, rappelons-le, des particules protéiniques, leur spécificité d'action, parfois très étroite, ne plaident pas en faveur de cette opinion. Au contraire, d'après quelques travaux récents ([8]), ([9]), cette propriété conférerait la fertilité aux bactéries : certains facteurs colicinogènes induisent, en effet, la recombinaison chromosomique parmi certaines souches F^- de *S. typhi murium* et d'*E. coli*. Si les multiples familles de facteurs bactériocinogènes confèrent une telle fertilité, leur intervention associée à celle des divers mécanismes d'ordre génétique (mutation, transformation, transduction, conversion etc...) permettrait d'expliquer la génèse de certaines espèces et variétés microbiennes qui sont dépourvues du facteur F^+.

(1) C. P. Sword et M. J. Pickett, *J. Gen. Microb.*, 25, 1961, p. 241.

(2) A. Gratia, P. Fredericq, R. Joiris, M. Betz-Bareau et E. Weerts, *Ant. v. Leeuwenhoek*, 16, 1950, p. 31.

(3) P. Fredericq et M. Levine, *J. Bact.*, 54, 1947, p. 785.

(4) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 614.

(5) F. Jacob, L. Siminovitch et E. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 293.

(6) Y. T. Tchan et J. Giuntini, *Ann. Inst. Pasteur*, 78, 1950, p. 415.

(7) J. Lederberg cité par K. Bhaskaran, *J. Gen. Microb.*, 23, 1960, p. 47.

(8) B. A. D. Stocker, *Microbial. Genetics Symp. Soc. Gen. Microb.*, 10, 1960, p. 1.

(9) H. Ozeki et S. Howarth; R. C. Clowes, *Nature*, 190, 1961, p. 986-988.

HÉMATOLOGIE. — *Enzyme essentielle et pouvoir fertilisant des globules rouges*. Note (*) de M. **Théodore Stephanopoli**, transmise par M. René Dujarric de la Rivière.

Il existe dans l'économie des organismes vivants, un métabolisme figuré qui répond à une haute différenciation cellulaire et auquel les cellules autonomes du milieu intérieur prennent part électivement. L'érythrocyte à maturité possède un équipement enzymatique dont le rôle fertilisant est topique. Son noyau involué, pourvu d'oxychromatine et d'éléments riches en énergie, que « phagocyte » une cellule asphyxique ou carencée, elle-même en voie d'involution, exerce une impulsion nutritive qui détermine une régénération.

Au cours de l'ontogenèse, à tout âge et dès l'organisation embryonnaire, la réparation des organes hiérarchisés offre une saisissante illustration du métabolisme figuré qui régit la reproduction des cellules en corrélation avec les combustions « indirectes » ou d'ordre fermentatif. Nous nous sommes proposé d'en préciser le développement anaérobie et d'analyser, sous l'aspect le plus régulier de ce phénomène, la participation foncière des hématies adultes, dont nous avons montré, en collaboration avec le Professeur Pierre Brocq, dans une Note antérieure faite à l'Académie (1), l'action principale au niveau des lésions épidermiques.

Le film d'une cicatrisation cutanée, en milieu aseptique, est démonstratif. C'est dans un état à peu près général d'anoxie, sous la protection des coagula ou du pansement habituel, et à la suite d'une congestion plus ou moins prompte, plus ou moins étendue, que s'élève la température localement. Une condensation d'acide carbonique précède de façon constante et manifestement conditionne le réveil des ferments cellulaires; elle prépare le passage à l'état « inflammatoire » en simultanéité avec la lyse intracellulaire des globules sanguins et principalement des érythrocytes, qui diffuseront sur place les granulations enzymatiques les plus actives et pourvues des déshydrases indispensables, non réellement l'oxygène respiratoire, vite disparu dans le temps que s'opère l'abaissement du pH.

Dans l'essor des mutations nouvelles, toujours accompagnées d'une active formation de capillaires, la fonction métabolique et plus précisément fermentaire du globule rouge est première en cause, que masque, convient-il d'ajouter, le terme de « phagocytose » emprunté à la Bactériologie et en l'occurrence équivoque.

Si nous suivons dans la circulation artérielle, après hématose à travers les poumons, la marche de l'hématie parvenue à maturité, nous remarquons sa turgescence et la régularité de sa forme *lenticulaire*, qui n'échappait pas aux premiers observateurs; mais il nous faut signaler que, par ce caractère de maturation et d'ampleur, dans la masse en mouvement, elle s'oppose aux dispositions en « piles de monnaie » couramment cons-

tatées au niveau des stases veineuses, ou *in vitro* : Ici, la forme « *biconcave* », alors bien mise en relief dans les étalements sur lame, comme le seront encore d'éventuels bourgeons, résulte de l'émigration du noyau involué, qui a subi une transformation de sa basichromatine en oxychromatine, puis qui s'individualise, se libère en cas de déshydratation prononcée, et qui se réactive ou se dégrade après déhiscence, en décelant une particulière richesse en enzymes.

D'après les indications de Warburg, que nous vérifions dans les cultures, le globule rouge possède la propriété de déclencher ou d'entretenir la *glycolyse*, fermentation fondamentale et la plus complexe, en présence comme en absence d'oxygène libre, à l'instar de cellules spécialement

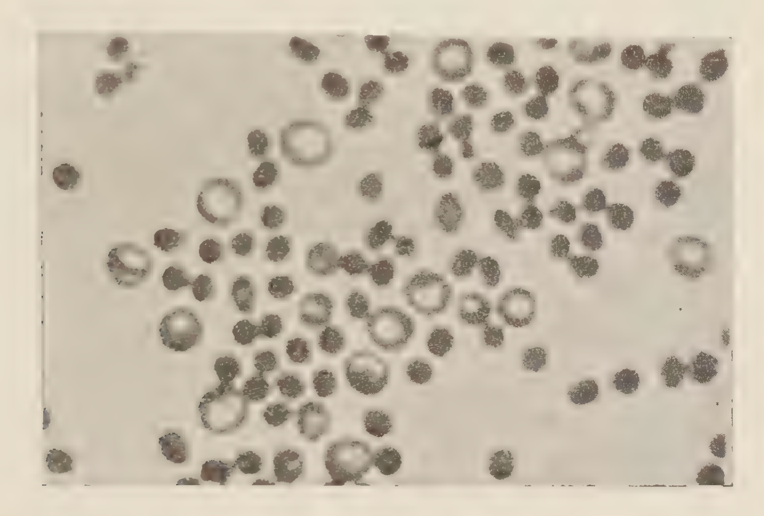


Fig. 1. — Hématies du sang de mammifères (homme adulte) dont le noyau involué prend forme de microcyte, après déhiscence dans un milieu hypertonique salé.

caractérisées par leur puissance de reproduction. Il concentre les enzymes de dismutation, habituellement dites « d'oxydoréduction », déshydrases et codéshydrases, encore diverses oxydases, le groupe des cytochromes qui s'ordonnent autour du *ferment respiratoire*, outre un cortège de composés « riches en énergie », l'adénosine triphosphorique, l'acide ribonucléique, le glutathion. Doté d'un assortiment fermentaire à tout le moins comparable à celui des levures que Pasteur et ses élèves ont mis en lumière, il ne se montre pas inférieur à cette catégorie de « cellules-ferments » par ses capacités d'autonomie et de bourgeonnement. Il se reproduit dans les organes de stase, notamment la rate, par un processus naturel de gemmation, phénomène dont nos relevés microphotographiques suffisent à démontrer l'authenticité chez les espèces ovipares. Il est apte à se conjuguer, avons-nous vu. Il féconde, en conséquence.

Le pouvoir fertilisant et à vrai dire fécondant de l'élément le plus hautement différencié du *milieu intérieur* rend compte de la transmission

de certains caractères d'espèces, entre races voisines, d'après les expériences de J. Benoît et P. Leroy, par des extraits d'hématies nucléées.

L'érythrophagie ne signifie pas un acte de digestion vulgaire, l'assimilation de l'érythrocyte déterminant chez la cellule-hôte, « macrophage » impromptu, dans les états d'inanition, d'asphyxie ou de carence, une régénération et, en substance, une réelle mutation par fécondation. Un vice de langage obscurcit ou dénature le principe des *fécondations nutritives*, que la Physiologie comparée ne laisse plus éluder et dont Paul Portier nous apporta, en retrouvant la pensée maîtresse de Claude Bernard, dans ses études sur la formation des vitamines, la plus heureuse et vaste illustration.



Fig. 2. — Hématies du sang d'ovipares (*Rana esculenta*) dont le noyau apparent préside au bourgeonnement après culture et maturation dans un milieu nutritif.

Au niveau de l'épiderme, du mésenchyme, et de la généralité des organes lympho-épithéliaux, les cellules et noyaux déhiscents joueront un rôle analogue à celui du noyau involué de l'hématie, dont les propriétés fermentaires et trophiques font saisir *in vivo*, en condition d'anaérobiose, la constance autant que l'importance des fécondations au départ des phénomènes positifs de régénération.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) P. Brocq et Th. Stéphanopoli. *Comptes rendus*, 1947, 224, p. 1790.

A 15 h 40 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 OCTOBRE 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— de la III[e] Conférence sur la théorie de l'information, les fonctions statistiques de décision et les processus aléatoires, qui aura lieu à Prague, du 4 au 16 juin 1962, à l'occasion du dixième anniversaire de l'Académie tchécoslovaque des sciences;

— de la Cérémonie organisée par l'Académie autrichienne des sciences et la Société zoologique et botanique, à Vienne, le 14 novembre 1961, en l'honneur du 90[e] anniversaire de la naissance de M. **Erich Tschermak-Seysenegg**, Correspondant de l'Académie.

Un télégramme de félicitations sera envoyé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **René Souèges** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage en deux volumes de M. Gabriel Garnier, M[mes] Lucienne Bézanger-Beauquesne et Germaine Debraux intitulé : *Ressources médicinales de la flore française*, dont il a écrit la *Préface*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** :

— Faune de France. 65. *Poissons d'eau douce*, par Charles-Jacques Spillmann.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Étude écologique des principales formations végétales du Brésil et contribution à la connaissance des forêts de l'Amazonie brésilienne*, par André Aubréville.

2° *Flore du Gabon*; n° 1. *Famille des sapotacées*, par André Aubréville; n° 2. *Famille des sterculiacées*, par Nicolas Hallé.

3° *Colloque sur la microscopie et la micrographie aux* XVIIIe *et* XIXe *siècles.* Président : M. Luigi Belloni; Secrétaire : M. Jean Théodoridès.

Il signale également une série de fascicules multicopiés :

IIe Conférence internationale de la mesure (IMEKO). Budapest, *Acta Imeko.*

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'Anatomie comparée du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Jean Anthony* obtient 47 suffrages contre un à M. *Roger Saban.*

Pour la seconde ligne, M. *Roger Saban* obtient 48 suffrages; il y a 2 bulletins blancs.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Jean Anthony.**
En seconde ligne............ M. **Roger Saban.**

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire d'entomologie du Muséum national d'histoire naturelle, pour la première ligne, M. *Alfred Balachowsky* obtient 50 suffrages contre un à M. *Jacques Carayon.*

Pour la seconde ligne, M. *Jacques Carayon* obtient 47 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **Alfred Balachowsky.**
En seconde ligne............ M. **Jacques Carayon.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Sur un nouveau principe de photographie.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier.**

L'auteur décrit le daguerréotron, nouveau tube à vide, visant à remplacer le développement chimique de l'image latente, par un système révélateur électro-optique amplifiant l'image, l'analysant et l'extrayant du tube en l'effaçant.

Depuis la découverte de Daguerre en 1839, la photographie est demeurée basée sur l'amplification de l'image latente par un développement chimique. La physique de l'état solide et du réseau cristallin doit permettre aujourd'hui, d'accroître sa sensibilité, tout en offrant des facilités nouvelles d'amplification, de transfert et de restitution de l'image par des procédés électro-optiques.

1. Goldstein [1] a montré en 1895, que les halogénures alcalins étaient colorés par les rayons cathodiques. L'année suivante, Elster et Geitel [2] découvraient les propriétés photoélectriques de ces sels colorés. Il était alors admis, depuis E. Becquerel (1849) qu'il se produisait des sous-halogénures. Étudiant en 1919, les propriétés des verres (silicates, borates) colorés par les rayons Röntgen, nous avons suggéré [3] un mécanisme simple rendant compte de ces faits et l'avons appliqué [4] à la théorie de l'image latente photographique. Les radiations provoquent le transfert de l'électron de l'ion halogène sur l'ion métallique en libérant une paire d'atomes neutres.

Dans le nouveau procédé, basé sur ce mécanisme, l'émulsion sensible de Ag Br est remplacée par une mince pellicule microcristalline d'halogénure ou de borate alcalin, constituant la plaque sensible disposée dans un tube à vide élevé, évacué une fois pour toutes et scellé. Cette plaque vierge, qui est insensible à la lumière, est exposée, non à l'image optique, mais à son image électronique fortement agrandie. A cet effet, l'image optique est projetée sur la fenêtre, plane ou sphérique, de la photocathode d'un tube à images usuel, à un ou plusieurs étages, à optique magnétique ou électrostatique, dont la plaque sensible constitue l'anode finale.

Dans ces conditions, toute l'énergie des électrons est utilisée pour libérer des atomes alcalins constituant l'image latente, puisque la plaque est dépourvue de gélatine absorbante. La sensibilité spectrale devient celle de la photocathode. La limite d'absorption ultraviolette de la gélatine (2 350 Å) étant évitée, elle peut s'étendre depuis la transmission d'une optique de fluorine (1200 Å) jusqu'à 13 000 Å ou plus, à basse température.

L'image latente formée, invisible, est d'autant plus marquée que l'exposition est plus prolongée, sans seuil, ni solarisation, puisque le nombre des atomes libérés n'est qu'une petite fraction (10^{-6} à 10^{-10}) du nombre des ions exposés. Un effet renforçateur pourrait être obtenu en déposant par évaporation l'halogénure alcalin sur une anode semi-transparente, constituée par un dépôt de béryllium (dynode interne) ou d'aluminium oxydé, réalisant l'effet Malter à longue persistance. La rétroaction, l'instabilité et le voile, qui seraient produits par la luminescence optique associée, peuvent être réduits par divers artifices et évités en coudant à angle droit, l'image électronique par un champ magnétique transversal. L'image latente formée doit être conservée à l'abri de la lumière.

2. Une fois la pose effectuée, le tube à vide est transporté en chambre noire pour le développement électro-optique. La plaque sensible, qui avait été utilisée comme anode durant la prise de vue, l'est maintenant comme photocathode semi-transparente, fonctionnant par transmission, afin d'assurer le rendement optimal. A cet effet, elle est explorée lentement par un dispositif mécanique optique, projetant un spot lumineux fin et très brillant, l'analysant selon une loi doublement harmonique — par exemple — mais à vitesse constante. Les photoélectrons émis sont extraits par un champ électrique, constituant le premier étage d'un multiplicateur d'électrons incorporé au tube.

Pour effectuer cette analyse, le tube à vide comporte un magasin à quatre plaques sensibles, pouvant tourner (magnétiquement) autour de l'axe selon lequel s'effectue l'analyse optique, à travers une fenêtre plane transparente et réflexion sur un miroir plan, fixe, incliné à 45°, disposé au centre du magasin. L'analyse s'effectue à 180° de la prise de vue.

Le courant photoélectrique produit est amplifié et module, par effet Kerr, un spot lumineux identique au spot explorateur, synchrone, projeté par le même analyseur optique, sur une plaque photographique usuelle. L'amplification n'est limitée que par la structure aléatoire quantique de l'image optique initiale. L'exploration peut être répétée plusieurs fois, jusqu'à épuisement et effacement de l'image latente, avec accumulation correspondante de l'effet photographique. La plaque sensible est ainsi régénérée et peut servir indéfiniment.

Si l'on part d'une image optique initiale de 1 cm² agrandie linéairement 10 fois sur une plaque sensible de 1 dm², une analyse en 500 lignes seulement, assure déjà un grain plus fin que celui des plaques usuelles. La photographie finale est obtenue à grand format (1 dm²) sur une émulsion sensible à gros grain.

3. Cette photocathode d'un nouveau genre a des propriétés différentes de celles des cathodes usuelles, puisqu'elle n'utilise pas des effets moléculaires de surface, mais un effet de volume. Son courant d'obscurité étant sensiblement nul, l'amplification peut être élevée, tout en assurant

un bon rapport signal/bruit. Elle est insensible aux impuretés gazeuses et peut être exposée à l'air libre. Si l'on se base sur l'énorme différence entre les pouvoirs de pénétration dans le cristal (10^3) des rayons cathodiques excitateurs et des photoélectrons libérés, son rendement devrait, théoriquement, être insignifiant. Or l'effet Elster et Geitel est un gros phénomène, aisément mesurable avec un galvanomètre. Les alcalins dispersés à l'état atomique, sont plus sensibles qu'à l'état massif, comme l'avait montré involontairement, Geitel avec son « hydrure » de potassium. Les photoélectrons lents possèdent une mobilité dans le réseau leur permettant d'atteindre la surface en provoquant la photoconductibilité électrique interne associée. La persistance de l'image latente à la lumière diffuse, dépend, en effet, de l'halogénure et de sa conductibilité. Elle est plus durable avec Na et K qu'avec Rb et Cs. Le développement par spot lumineux peut donc aussi bien utiliser l'effet photoélectrique interne, c'est-à-dire la photoconductibilité locale provoquée. A cet effet, la plaque cristalline sensible est recouverte d'un film conducteur et transparent aux rayons cathodiques, jouant le rôle d'électrode, ainsi que d'écran renforçateur par émission secondaire pendant la prise de vue.

L'information n'est pas accrue, puisqu'il faut autant de photons, soit une dizaine, pour produire un grain d'argent développable que pour émettre un photoélectron utile à partir d'une photocathode de Cs_3Sb. Mais le contraste est accru par la suppression du bruit de fond par le discriminateur.

Dans des expériences préliminaires effectuées avec des films de CsCl évaporés, exposés à des électrons de 1 à 10 kV (10^{-6} C/cm²), et insolés, nous avons observé un effet photoélectrique croissant avec l'énergie des électrons. Le courant diminuait selon une loi quasi exponentielle en présentant sa demi-intensité initiale après un temps de l'ordre de la demi-minute. Les hydrures alcalins, malgré leur ion H négatif, ne nous ont pas paru sensibles, en accord avec l'interprétation ci-dessus donnée de l'« hydrure » de potassium de Geitel.

Il est probable que la substitution, aux halogénures alcalins purs, de cristaux artificiels dopés, additionnés de sensibilisateurs aux électrons, accroîtrait le rendement de ces photocathodes.

Mais, dans un tel dispositif, l'amplification a lieu, surtout, au niveau de la cellule de Kerr. Nous avions réussi en 1931 [5], à établir une cellule multiple au nitrobenzène, de 1 cm² de section utile, susceptible de moduler fortement le faisceau issu d'une lampe à arc, à partir d'un courant d'ionisation inférieur à 10^{-10} A, à la fréquence de 30 000 c/s. Il était ainsi possible d'accroître 10^4 fois la brillance ($\sim$ 1 μbg/cm²) d'une ombre radioscopique. Le problème est ici beaucoup plus simple, puisque la capacité de la cellule n'est plus gênante.

4. Le dispositif ne se prête, ni à la photographie rapide ni à la cinématographie, puisqu'il est basé sur l'accumulation du temps de pose. Il n'a

nullement pour but de remplacer la photographie usuelle et ne trouve son application que dans les cas de photographie scientifique difficile, comme en Radiographie, en Microscopie optique et en Astronomie.

L'application du procédé à la Radiologie est simple : Au lieu d'utiliser la luminescence produite par les rayons Röntgen, dont le rendement est bas (4 %), ou leur action photographique, — pour laquelle l'absorption (10 %) dans l'émulsion est faible, par suite de son épaisseur ($2 \times 25\ \mu$) et du numéro atomique de l'argent —, nous utiliserons la plus grande partie de l'énergie de leurs photoélectrons rapides, dans un écran cristallin plus épais et de numéro atomique plus élevé, tel que Cs I, directement éclairé par les rayons X.

Si le signal photoélectrique peut être obtenu par photoconductibilité, l'appareil ne se compose plus que d'un écran plat de grand format, semi-transparent (doré), ne nécessitant plus aucun tube à vide : ni tube à images, ni tube renforçateur de G. Holst (1928), ni multiplicateur d'électrons. On peut, dans ces conditions, espérer pouvoir substituer au générateur de rayons X, de faibles sources radioactives, telles que l'iridium 192 ou le thulium 170. Mais nous n'avons pas encore expérimenté ces possibilités.

Dans l'application astronomique, où une très petite et très faible image télescopique doit être agrandie et amplifiée sans perte de définition, l'amplification théorique limite peut être réalisée d'une manière particulièrement simple, puisque le procédé ne nécessite, ni la technique du tube à vide démontable, ni celle de la télévision.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

[1] E. Goldstein, *Ann. Phys.*, 54, 1895, p. 371.

[2] J. Elster et H. Geitel, *Ann. Phys.*, 59, 1896, p. 487.

[3] A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 627.

[4] A. Dauvillier, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 717.

[5] A. Dauvillier, *Rev. Gén. Électr.*, 23, 1928, p. 5-23, 61-73 et 117-128; *IIIe Congrès international de Radiologie*, Paris, Exposition de la Porte de Versailles, juillet 1931.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur quelques propriétés des polynomes de la forme* $g(x) = f(x) - xf'(x)$. Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donné un polynome de degré n :

$$f(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n,$$

il est facile de former le polynome $g(x)$ et, en utilisant les méthodes classiques de localisation des valeurs caractéristiques des matrices, de déterminer, à partir des coefficients de $f(x)$, les régions du plan où se situent les zéros de $g(x)$.

Nous nous proposons, dans le présent travail, de localiser les zéros de $g(x)$ en supposant connus ceux de $f(x)$, sans avoir recours explicitement aux coefficients de ce polynome.

Il est facile de montrer que l'équation

$$g(x) = 0$$

est équivalente à la suivante [1] :

$$(1) \qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & x & x & \ldots & x \\ x & \lambda_2 & x & \ldots & x \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ x & x & x & \ldots & \lambda_n \end{vmatrix} = 0,$$

les quantités $\lambda_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ étant les zéros de $f(x)$, le déterminant étant manifestement de degré n.

1. Les conditions classiques de non-annulation d'un déterminant, données par M. Hadamard, montrent que l'équation précédente ne peut être satisfaite lorsqu'on a

$$|\lambda_i| > (n-1)|x| ;$$

Il en résulte une borne *inférieure* m du module des zéros de $g(x)$:

$$m = \frac{\Lambda}{n-1},$$

Λ étant le module minimal des zéros de $f(x)$; autrement dit, les zéros de $g(x)$ se situent dans le domaine (Ω) défini par l'inégalité

$$|x| \geq \frac{\Lambda}{n-1}.$$

2. Retranchant la première colonne de toutes les autres, l'équation (1) devient

$$(2)\qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & x-\lambda_1 & x-\lambda_1 & \dots & x-\lambda_1 \\ x & \lambda_2 - x & 0 & \dots & 0 \\ x & 0 & \lambda_3 - x & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x & 0 & 0 & \dots & \lambda_n - x \end{vmatrix} = 0.$$

En utilisant à nouveau les conditions précitées de M. Hadamard, et en travaillant sur les lignes, il apparaît que l'équation (2) ne peut être vérifiée lorsque x satisfait aux inégalités

$$|\lambda_1| > (n-1)|x-\lambda_1|,$$

$$|\lambda_k - x| > |x| \qquad (k = 2, 3, \dots, n).$$

soit

$$|x-\lambda_1| < \frac{|\lambda_1|}{n-1},$$

$$|\lambda_k - x| < |x| \qquad (k = 2, 3, \dots, n).$$

Il en résulte que les zéros de $g(x)$ se situent dans le domaine (Ω_1), réunion de la région du plan *extérieure* au disque ayant pour centre le zéro λ_1 de $f(x)$ et pour rayon $|\lambda_1|/(n-1)$, et des $(n-1)$ régions du plan délimitées par les droites d'équations

$$|\lambda_k - x| = |x| \qquad (k = 2, 3, \dots, n)$$

et qui ne contiennent pas l'origine.

En travaillant de la même façon sur les $(n-1)$ autres colonnes du déterminant qui figure dans (1), on peut définir $(n-1)$ nouveaux domaines (Ω_i) $(i = 2, 3, \dots, n)$, de structure analogue à (Ω_1), où se situent les zéros de $g(x)$.

3. *En conclusion*, l'intersection du domaine (Ω) et des domaines (Ω_j) $(j = 1, 2, \dots, n)$ est la région du plan où se situent les zéros du polynome $g(x)$

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. Lucas, *Théorie des nombres*, Blanchard, Paris, 1961, p. 286.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la formule des accroissements finis.* Note (*) de M. **Gaston Benneton**, présentée par M. Paul Montel.

Nous reprenons la démonstration classique de la formule des accroissements finis pour une fonction de x (continue et dérivable) que nous nantissons d'un paramètre y jouant le rôle d'une seconde variable. Nous montrons que le « nombre θ » de la formule peut être considéré comme une fonction semi-continue de y. Nous en déduisons une application aux fonctions implicites obtenues en égalant à zéro certaines fonctions dérivées.

1. Si la fonction $f(x, y)$ est continue en (x, y) dans un domaine fermé D et si $f(x, y_0)$ passe par un extremum pour $x = \xi_0$ à l'intérieur de D, il existe, pour $|h|$ suffisamment petit, au moins une valeur $x = \xi_1$ pour laquelle $f(x, y_0 + h)$ est aussi extremum et qui tend vers ξ_0 quand h tend vers zéro, à condition toutefois que $f(x, y_0)$ ne soit pas constant pour x voisin de ξ_0.

Soit $\xi(y)$ l'ensemble de x pour lesquels la fonction passe par un extremum lorsqu'on fixe y. Si des valeurs $\xi(y)$ existent à l'intérieur de D et ne sont pas partout denses, on peut faire en sorte que certaines d'entre elles soient semi-continues en y. Si la fonction $\xi(y)$ est définie d'une manière unique pour chaque y, elle est nécessairement continue.

2. Par conséquent, si $f(x, y)$ est en outre dérivable par rapport à x et si le segment joignant (x_0, y) à $(x_0 + h, y)$ est intérieur à D, on a la formule

$$f(x_0 + h, y) - f(x_0, y) = hf'_x(x_0 + \theta h, y),$$

où θ peut être considéré comme une fonction semi-continue de y, à supposer que la dérivée ne reste pas constante dans $[x_0, x_0 + h]$. Si $\theta(y)$ n'a qu'une seule détermination, c'est une fonction continue.

3. Ce qui précède est applicable à certaines fonctions implicites :

Soit la fonction $\varphi(x, y)$ bornée dans D, continue par rapport à x uniformément dans D, approximativement continue par rapport à y. Si $\varphi(x_0, y)$ s'annule en changeant de signe pour $y = y_0$, on est sûr que l'équation $\varphi(x, y) = 0$ définit au voisinage de x_0 une ou plusieurs fonctions implicites $y(x)$ passant par le point (x_0, y_0). S'il y a plusieurs déterminations, deux au moins d'entre elles sont semi-continues, supérieurement et inférieurement. Si la détermination est unique, elle est nécessairement continue.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Supports de fonctionnelles analytiques.* Note (*) de M. **André Martineau**, présentée par M. Paul Montel.

On montre, en particulier ceci. Dans l'espace C^n si une fonctionnelle analytique est portable par les intersections n à n de $(n+1)$ convexes (ouverts ou compacts) elle est portable par leur intersection.

1. Notations et définitions. — Cette Note est une suite à deux Notes précédentes [1] et [2]. Nous adoptons les notations de l'exposé 19 [3]. Soit $K_0, \ldots, K_l$, $(l+1)$ compacts (ou ouverts) d'une variété de Stein V que nous supposons *pour simplifier* convexes par rapport à la famille des fonctions holomorphes sur V. Une r-cochaîne alternée du recouvrement $\mathfrak{U}$ de $K = \bigcup_{i=0}^{l} K_i$ par les K_i peut être identifiée à un élément de $\prod_{\sigma=(i_0<i_1<\ldots<i_r)} H(K_{i_0\ldots i_r})$ où $K_{i_0\ldots i_r} = K_{i_0} \cap \ldots \cap K_{i_r}$.

On définit ainsi sur cet espace [3] une topologie du type dual de Fréchet-Schwartz (resp. Fréchet-Schwartz). Une r-cochaîne alternée entière est la donnée d'un système $f_{i_0\ldots i_r}$ de fonctions locales, $f_{i_0\ldots i_r} \in H(K_{i_0\ldots i_r})$, $f_{i_0\ldots}$ provenant d'une fonction définie sur V.

2. Théorèmes généraux.

Proposition 1. — *Si les $(l-1)$-cocycles entiers ne sont pas denses dans les $(l-1)$-cocycles du recouvrement $\mathfrak{U}$, il existe une fonctionnelle analytique ψ portable par chaque $K_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}$ et non portable par $K_{0\ldots l}$.*

Démonstration. — On remarque qu'une forme linéaire continue sur $E = \prod_{i=0}^{l} H(K_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l})$, nulle sur les cocycles entiers, a des composantes $\Theta_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}$ telles que $(-1)^i\,\Theta_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l} = \psi_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}$ soit le prolongement d'une fonctionnelle ψ à $H(K_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l})$. On note ensuite que si ψ est prolongeable à $H(K_{0\ldots l})$ la forme linéaire continue qu'elle définit sur E est nulle sur les $(l-1)$-cocycles.

Théorème 1. — *Si les $(l-1)$-cocycles entiers sont denses dans les $(l-1)$-cocycles du recouvrement $\mathfrak{U}$, une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique portable par chaque $K_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}$ soit portable par $K_{0\ldots l}$ est $H^l(K;\Theta) = 0$.*

Disons seulement de la démonstration ceci : Soit $\psi_{i_0\ldots i_r}$ le prolongement de ψ à $H(K_{i_0\ldots i_r})$; si $f_{0\ldots l} = \sum (-1)^i f_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}$, $\psi_{0\ldots l}$ devra être définie par

$$\langle \psi_{0\ldots l}, f_{0\ldots l}\rangle = \sum_{0}^{l} (-1)^i \langle \psi_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}, f_{0\ldots\hat{\imath}\ldots l}\rangle.$$

Corollaire 1 [*cf.* théorème 2 de (3)]. — *Si* $K = \bigcup_{0}^{l} K_i$ *est* H (V)-*convexe, toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots i\ldots l}$ *est portable par* $K_{0\ldots l}$.

Corollaire 2. — *Si* V *est de dimension complexe égale à* n, *et* $l \geq n + 2$, *toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots i\ldots l}$ *est portable par* $K_{0\ldots l}$.

3. Vérification des hypothèses. — Considérons d'abord le cas où chaque K_i est *ouvert*. On peut énoncer le

Théorème 2. — *Soit* V *de dimension* n. *Une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique non nulle portable par chaque* $K_{0\ldots i\ldots l}$ *soit portable par* $K_{0\ldots l}$ *est que* $H_{*}^{n-l+1}(K; \Omega^n) = 0$.

($H_{*}(W; \Omega^n)$, si W est un ouvert de V, désigne la cohomologie à support compact de W à valeurs dans le faisceau Ω^n des germes de n-formes différentielles holomorphes).

Démonstration. — Dans la dimension r désignons par classe de cohomologie quasi nulle relativement au recouvrement $\mathfrak{U}$ la classe de cohomologie d'un r-cocycle limite de r-cobords (dans notre situation il revient au même de dire qu'il est limite de r-cocycles entiers). On a une notion analogue relativement au calcul de la cohomologie de K à l'aide des formes différentielles d''-fermées. Dans l'isomorphisme de Leray les classes de cohomologie quasi nulles relativement au recouvrement, correspondent aux classes de cohomologie quasi nulles de formes.

Suffisance. — Tout l-cocycle de $\mathfrak{U}$ est limite de l-cobords. Donc des raisonnements de dualité analogues à ceux de (4) montrent que $H_{*}^{n-l+1}(K; \Omega^n) = 0$ entraîne :

a. $H^l(K; \Theta) = 0$;

b. $H^{l-1}(K; \Theta)$ est formé de classes d'homologie quasi nulles.

On applique alors le théorème 1.

La *nécessité* est aisée.

Corollaire 1. — *Si* $K_0, \ldots, K_n$ *sont* $(n + 1)$ *ouverts* (*resp. compacts*) *de* V *variété de dimension* n, *et* H (V)-*convexes, une condition nécessaire et suffisante pour que toute fonctionnelle analytique non nulle portable par chaque* $K_{0\ldots i\ldots n}$ *soit portable par* $K_{0\ldots n}$ *est que* $\bigcap K$ *n'aie pas de composante connexe compacte* (*resp. relativement compacte*).

Démonstration. — Soit K ouvert. Pour $n = 1$ on s'appuie sur le théorème d'approximation de Runge; pour $n > 1$ on a la suite exacte de cohomologie, relative à K, V et V — K :

$$0 \to H_{*}^{1}(V - K; \Omega^n) \to H_{*}^{1}(K; \Omega^n) \to 0$$

et l'on interprète le premier groupe. Le cas des compacts se ramène au précédent. Ceci permet de montrer que dans le corollaire 2 du théorème 1, $n + 2$ est la meilleure constante possible.

Corollaire 2. — *Si* $K_0, \ldots, K_n$ *sont des convexes ouverts, ou compacts, de* C^n, *toute fonctionnelle analytique portable par chaque* $K_{0\ldots\hat{i}\ldots n}$ *est portable par* $K_{0\ldots n}$.

$(n+1)$ est la meilleure constante possible même en remplaçant le mot convexe par convexe cerclé, ou produit de convexes de C, ou tubes convexes. Pour cela on considère une fonctionnelle analytique convenable ψ telle que $\langle \psi, z_1^{i_1} z_2^{i_2} \ldots z_n^{i_n} \rangle = 0$ si une des égalités $i_k = i_l$ n'est pas vérifiée. On vérifie qu'elle est portable par les intersections $(n-1)$ à $(n-1)$ de n convexes convenables sans l'être par leur intersection.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

[1] A. Martineau, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2666.

[2] A. Martineau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 662.

[3] *Séminaire L. Schwartz*, 4e année, 1959-1960, exposé n° 19.

[4] J.-P. Serre. *Comment. Math. Helvet*, 29, 1955, p. 9-26.

(1, *rue du Commerce, Montpellier.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Représentations intégrales dans les cônes convexes sans base compacte.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On donne un théorème d'existence des représentations intégrales dans des cônes convexes métrisables sans base compacte au moyen de leurs éléments extrémaux. On énonce également un critère d'unicité de ces représentations.

Soit $\mathcal{V}$ un espace vectoriel topologique localement convexe séparé, $\mathcal{V}^*$ son dual topologique, $\mathcal{C}$ un cône convexe saillant de $\mathcal{V}$, et $\mathcal{E}$ la réunion des génératrices extrémales de $\mathcal{C}$. On cherche un théorème de représentation intégrale des éléments de $\mathcal{C}$ comme résultante d'une mesure portée par $\mathcal{E}$. Une des difficultés est que $\mathcal{C}$ peut n'admettre aucune base affine : Par exemple sur le cône épointé des mesures positives sur N, il n'existe aucune fonction continue > 0 qui soit affine (convexe et concave).

On en sort en utilisant, soit effectivement des mesures portées par $\mathcal{E}$, soit des mesures vectorielles « adaptées » à $\mathcal{C}$, soit encore des mesures « coniques ».

Définition 1. — *On appelle* mesure (*de Radon généralisée*) *sur* E *topologique séparé toute application croissante de l'ensemble des compacts de* E *dans* R_+, *qui soit continue à droite, sous-additive, et simplement additive.*

Appelons *base abstraite* de $\mathcal{C}$ l'image canonique $\mathcal{B}$ de $\mathcal{C}$ dans l'espace projectif associé à $\mathcal{V}$, et désignons par B $(\mathcal{B})$ le corps des parties relativement boréliennes de $\mathcal{B}$.

Définition 2. — *On appelle* mesure vectorielle adaptée à C *toute application m de* B $(\mathcal{B})$ *dans* $\mathcal{C}$ *telle que :*

1° *Pour tout* $X \in B(\mathcal{B})$, $m(X)$ *appartient à l'enveloppe convexe fermée du cône de base abstraite* X.

2° *Pour toute suite* (X_n) *d'éléments disjoints de* B $(\mathcal{B})$, *on a*

$$m\left(\bigcup X_n\right)=\sum m(X_n).$$

Lorsqu'une mesure μ sur $\mathcal{C}$ a une résultante, ainsi que toute mesure $\mu' \leq \mu$, on peut associer à μ une mesure vectorielle m adaptée à $\mathcal{C}$ en posant : $m(X)$ = résultante de la trace de μ sur le cône de base abstraite X.

La réciproque est vraie dans des cas étendus.

A toute mesure μ sur $\mathcal{C}$ de support compact, on peut associer de nombreuses mesures μ' de même résultante, en faisant « glisser » μ le long des génératrices. Plus précisément on dira que $\mu \sim \mu'$ si $\int \varphi\, d\mu = \int \varphi\, d\mu'$ pour toute fonction numérique φ sur $\mathcal{C}$, positivement homogène, continue sur un cône à base abstraite compacte, et nulle hors de ce compact. Les classes d'équivalence associées à cette relation sont des « mesures coniques ». Plus généralement :

Définition 3. — *On appelle* mesure conique *sur* $\mathcal{V}$ *toute forme linéaire positive* M *sur l'espace vectoriel engendré par les fonctions numériques positivement homogènes sur* $\mathcal{V}$, *continues sur un cône à base abstraite compacte, et nulles hors de ce cône.*

Pour toute M *portée par un cône à base compacte, la résultante éventuelle* a *de* M *est définie par* $l(a) = \mathrm{M}(l)$ *pour toute forme linéaire continue* l.

Sous des conditions très générales on établit l'équivalence des notions de mesure conique portée par $\mathcal{C}$, et de mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$.

Théorème 1. — *Supposons que* $\mathcal{C}$ *possède les propriétés suivantes :*

1° $\mathcal{C}$ *est homéomorphe à un espace métrique séparable complet;*

2° *Tout sous-cône convexe relativement fermé de* $\mathcal{C}$ *a au moins un point extrémal fort* (*voir* référence II);

3° *Dans* $\mathcal{C}$ *muni de son ordre propre, toute suite décroissante* (*et toute suite croissante majorée*) *converge vers un point de* $\mathcal{C}$.

Alors tout point x *de* $\mathcal{C}$ *est somme d'une suite* (x_n) *d'éléments de* $\mathcal{C}$ *dont chacun est résultante d'une mesure portée par un compact de* $\mathcal{E}$.

Si $\mathcal{C}$ est saillant dans le complété $\tilde{\mathcal{V}}$ de $\mathcal{V}$, on peut dire plus simplement que x est résultante de $\mu = \sum \mu_n$.

Exemple. — Le cas le plus important pratiquement est celui de la classe $\mathcal{W}$ des cônes qui sont limite projective d'une suite de cônes à base compacte métrisable (*voir* référence II).

Pour la démonstration on utilise la méthode de la référence I, et les deux lemmes suivants.

Lemme 1. — *Pour tout* $a \in \mathcal{C}$, *il existe une suite* $(\mathcal{C}_n)$ *de sous-cônes convexes fermés dans* $\mathcal{C}$ *et une suite* (a_n) *d'éléments de* $\mathcal{C}$ *tels que : 1° Tout* $\mathcal{C}_n$ *ait une base affine;* 2° $a = \sum a_n$; 3° $\mathcal{C} = \bigcup \mathcal{C}_n$; 4° *Tout* $x \in \mathcal{C}$ *tel que* $x \leq a_n$ *est dans* $\mathcal{C}_n$.

Lemme 2. — *Soit* E *un espace métrique séparable complet; soit* ε_n *une suite de nombres* > 0 *qui tendent vers zéro. Pour toute suite* $(i_1, \ldots, i_n)$ *d'entiers positifs, soit* $\mu_{i_1,\ldots,i_n}$ *une mesure sur* E *portée par un fermé* $\mathrm{X}_{i_1,\ldots,i_n}$ *de diamètre* $\leq \varepsilon_n$. *On suppose que :*

$$\mathrm{X}_{i_1,\ldots,i_n,p} \subset \mathrm{X}_{i_1,\ldots,i_n} \quad \text{et} \quad \mu_{i_1,\ldots,i_n}(\mathrm{E}) = \sum \mu_{i_1,\ldots,i_n,p}.$$

Alors il existe une mesure μ (et une seule) sur E qui est limite des $\mu = \sum \mu_{i_1,\ldots,i_n}$ en ce sens que pour toute fonction numérique bornée et continue φ sur E, $\int \varphi \, d\mu_n \to \int \varphi \, d\mu$.

Unicité. — Soit m une mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$. On dit qu'elle est *quasi portée* par $\mathcal{E}$ si $m\left(\complement \omega\right) = 0$ pour tout ouvert ω contenant l'image de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{B}$.

On supposera dans ce qui suit qu'il s'agit de mesures *localisables* (c'est-à-dire que toute mesure non nulle $m' \leq m$ a un support non vide), et *régulières* en ce sens que pour tout ouvert ω, $m(\omega) = \sup m(X)$ pour les fermés $X \subset \omega$.

THÉORÈME 2. — *Supposons que $\mathcal{C}$ possède les propriétés suivantes :*

1° *Toute suite décroissante d'éléments de $\mathcal{C}$ converge vers un point de $\mathcal{C}$;*

2° *Toute partie totalement ordonnée de $\mathcal{C}$ contient un sous-ensemble dénombrable coinitial;*

3° *Tout élément extrémal de $\mathcal{C}$ est extrémal fort.*

Alors, si $\mathcal{C}$ est réticulé, tout point de $\mathcal{C}$ est résultante d'au plus une mesure vectorielle adaptée à $\mathcal{C}$, localisable, régulière, et quasi portée par $\mathcal{E}$. Inversement, si tout point de $\mathcal{C}$ est résultante d'une telle mesure unique, $\mathcal{C}$ est réticulé.

La démonstration est calquée sur celle de la référence I.

Exemple de tels cônes. — Les cônes à base compacte, et ceux de classe $\mathcal{D}$.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) Les résultats de cette Note ont été exposés en mars 1960 au *Séminaire de la Théorie du potentiel.*

(2) I. G. CHOQET, *Séminaire Bourbaki*, n° 139, 1956, II. G. CHOQUET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2495.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Résolution numérique d'une équation intégrale singulière.* Note (*) de M. **Hubert Oules**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode que nous avons proposée [1] pour la résolution numérique des équations intégrales régulières du type de Volterra peut se généraliser aux équations singulières. Nous donnons dans cette Note les formules obtenues dans le cas de l'équation régissant le transfert de chaleur entre un solide et un gaz.

On sait [2] que l'étude du transfert de chaleur entre un solide et un gaz sous des conditions bornées et non linéaires se ramène à la résolution de l'équation intégrale singulière :

$$y(t)=\int_0^t \frac{\varphi[y(\tau)]}{\sqrt{t-\tau}}\,d\tau.$$

Nous allons généraliser à ce type d'équations la méthode d'intégration numérique que nous avons proposée pour les équations ordinaires [1].

1. *Formule de départ.* — Nous posons

$$y_{0i}=\sum_{j=0}^{i-1}\gamma_{i,j}k_j \quad (y_{00}=0) \quad (\text{pour } i=1,\,2,\,\ldots,\,q), \qquad \text{avec} \quad k_j=\sqrt{h}\,\varphi(y_{0j})$$

Les paramètres $\gamma_{i,j}$ étant déterminés de telle sorte que $y_{0q}=\bar{y}_1$ soit une approximation aussi bonne que possible de y_1. Pour $q=4$, on obtient par exemple :

$$\begin{array}{lll}
\gamma_{10}=\ \ 3,0000\,0000; & \gamma_{20}=\ \ 1,3258\,2623; & \gamma_{21}=0,6741\,7378;\\
\gamma_{30}=-0,7072\,2304; & \gamma_{31}=-1,3281\,3889; & \gamma_{32}=3,0353\,6193;\\
\gamma_{40}=\ \ 0,0029\,5047; & \gamma_{41}=-0,0486\,7279; & \gamma_{42}=1,2418\,8876;\\
\gamma_{43}=\ \ 0,8038\,3361. & &
\end{array}$$

2. *Calcul des points suivants.* — Nous désignons dans ce qui suit par φ_i et $\varphi_{i,j}$ les expressions $\varphi(\bar{y}_i)$ et $\varphi_j/\sqrt{t_i-t_j}$.

Les formules itératives permettant de calculer les points successifs sont :

$$\begin{aligned}
\bar{y}_2&=\sqrt{h}(0,1320\,5967\,\varphi_0+1,6214\,9875\,\varphi_1+1,0748\,6870\,\varphi_2),\\
\bar{y}_3&=\sqrt{h}(0,0976\,5231\,\varphi_0+1,1472\,1504\,\varphi_1+0,8767\,1460\,\varphi_2+1,3425\,1967\,\varphi_3),\\
\bar{y}_4&=\sqrt{h}(0,0628\,0146\,\varphi_0+1,3338\,7079\,\varphi_1-0,6450\,8781\,\varphi_2\\
&\qquad +2,3706\,9074\,\varphi_3+0,8777\,2482\,\varphi_4),\\
\bar{y}_5&=\sqrt{h}(0,0512\,2550\,\varphi_0+1,2962\,1178\,\varphi_1-1,0654\,9318\,\varphi_2+2,3605\,1377\,\varphi_3\\
&\qquad +0,4880\,3730\,\varphi_4+1,3416\,4079\,\varphi_5).
\end{aligned}$$

Arrivés à $\bar{y}_{3p-1}$ $(p\geq 2)$, les formules deviennent :

$$\begin{aligned}
\bar{y}_{3p}&=F_{3p,3p-3}+\sqrt{h}(\ \ 0,0976\,5231\,\varphi_{3p-3}+1,1472\,1504\,\varphi_{3p}\\
&\qquad +0,8767\,1460\,\varphi_{3p-1}+1,3425\,1967\,\varphi_{3p}),\\
\bar{y}_{3p+1}&=F_{3p+1,3p-3}+\sqrt{h}(\ \ 0,0628\,0146\,\varphi_{3p-3}+1,3338\,7079\,\varphi_{3p-2}-0,6450\,8781\,\varphi_{3p-1}\\
&\qquad +2,3706\,9074\,\varphi_{3p}\ \ -0,8777\,2482\,\varphi_{3p+1}),\\
\bar{y}_{2p+2}&=F_{3p+2,3p-3}+\sqrt{h}(\ \ 0,0512\,2550\,\varphi_{3p-3}+1,2962\,1178\,\varphi_{3p-2}-1,0654\,9318\,\varphi_{3p-1}\\
&\qquad +2,3605\,1377\,\varphi_{3p}\ \ +0,4880\,3730\,\varphi_{3p+1}+1,3416\,4079\,\varphi_{3p+2}),
\end{aligned}$$

avec

$$F_{m,3l} = \sqrt{h}\sum_{j=0}^{l-1}\left(A^{(0)}_{m,3j}\varphi_{m,3j} + A^{(1)}_{m,3j+1}\varphi_{m,3j+1} + A^{(2)}_{m,3j+2}\varphi_{m,3j+2} + A^{(3)}_{m,3j+3}\varphi_{m,3j+3}\right),$$

les $A^{(i)}_{m,k}$ étant les solutions du système :

$$\begin{cases} A^{(0)}_{m,3j} + A^{(1)}_{m,3j+1} + A^{(2)}_{m,3j+2} + A^{(3)}_{m,3j+3} = 2\left(\sqrt{m-3j} - \sqrt{m-3j-3}\right), \\ A^{(1)}_{m,3j+1} + \sqrt{2}\,A^{(2)}_{m,3j+2} + \sqrt{3}\,A^{(3)}_{m,3j+3} = 2(m-3j)\left[\operatorname{Arc\,tg}\sqrt{\dfrac{3}{m-3j-3}} - \dfrac{\sqrt{3(m-3j-3)}}{m-3j}\right], \\ A^{(1)}_{m,3j+1} + 2A^{(2)}_{m,3j+2} + 3A^{(3)}_{m,3j+3} = \dfrac{4}{3}\left[(m-3j)\sqrt{m-3j} - \left(m+\dfrac{3}{2} - 3j\right)\sqrt{m-3j-3}\right], \\ A^{(1)}_{m,3j+1} + 2\sqrt{2}\,A^{(2)}_{m,3j+2} + 3\sqrt{3}\,A^{(3)}_{m,3j+3} = \dfrac{3}{4}\left[(m-3j)^2\operatorname{Arc\,tg}\sqrt{\dfrac{3}{m-3j-3}} \right. \\ \qquad\qquad \left. - (m-3j+2)\sqrt{3(m-3j-3)}\right]. \end{cases}$$

On a naturellement la formule de récurrence

$$A^{(i)}_{m+3,\,3j+i} = A^{(i)}_{m,3j-3+i}.$$

3. *Application numérique* :

$$y(t) = \int_0^t \frac{1-y(\tau)}{\sqrt{\pi(t-\tau)}}\,d\tau.$$

On trouvera dans le tableau suivant les valeurs exactes de y, puis les erreurs obtenues en appliquant les formules que nous venons de donner.

t.	y_{ex}.	$10^5\,\Delta y$.	t.	y_{ex}.	$10^5\,\Delta y$.
0,1	0,276 42	—81	1,1	0,585 39	3
0,2	0,356 21	31	1,2	0,597 15	3
0,3	0,407 98	13	1,3	0,607 89	2
0,4	0,446 39	16	1,4	0,617 74	2
0,5	0,476 84	15	1,5	0,626 83	3
0,6	0,501 98	4	1,6	0,635 27	2
0,7	0,523 30	7	1,7	0,643 12	2
0,8	0,541 75	7	1,8	0,650 45	3
0,9	0,557 98	3	1,9	0,657 33	2
1,0	0,572 42	3	2,0	0,663 80	1

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M. Laudet et H. Oules, *Sur l'intégration numérique des équations intégrales de Volterra*, Symposium, Centre Intern. Prov. de Calc., 1960.

(2) W. R. Mann et F. Wolf, *Quart. Appl. Math.*, 9, 1951, p. 163-184.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un mécanisme du frottement de glissement, complémentaire de celui de l'adhésion.* Note (*) de M. **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a mis en évidence, par des expériences simples suivies d'examen des surfaces par interférométrie ou en contraste interférentiel Nomarski, le bourrelet frontal qui se forme au cours du déplacement préliminaire ou en fin de glissement. Le rôle de ce bourrelet dans le processus du frottement de glissement est sommairement analysé.

1. Récemment, l'auteur (1) a eu l'occasion d'attirer l'attention sur le rôle probable du bourrelet frontal dans l'entretien d'oscillations de compression dans une tige frottant par son extrémité arrondie contre une surface plane.

Pour essayer de déterminer le mode de formation de ce bourrelet, on a procédé à l'expérience très simple consistant à rendre libre la platine d'un microduromètre d'un type ancien, et à la solliciter horizontalement avec une force connue T pendant que l'échantillon est pressé verticalement avec la force N par une bille d'acier de diamètre 1 mm montée à la place du diamant.

La figure 1 représente le résultat d'une telle expérience, effectuée sur du laiton α polycristallin recuit, poli électrolytiquement. Les conditions d'obtention des quatre empreintes visibles sur la figure étaient les suivantes :

1 *a* représente une empreinte ordinaire (T = 0), sous la charge N = 75 g, 1 *b* et 1 *c* sont des traces de « déplacements préliminaires » sous N = 75 g, correspondant respectivement aux tractions T = 13 g et T = 18 g (noter que le glissement global avait lieu pour T = 20 g environ); 1 *d* représente, à titre de comparaison, le déplacement préliminaire observé pour une charge de N = 30 g lorsque T/N a la même valeur que dans le cas 1 *b*.

Sur la figure 1, comme sur la figure 2 (qui représente une vue à plus fort grossissement du cas 1 *b*), les bourrelets formés sont bien visibles, du côté des empreintes qui correspond à la sollicitation (*en haut* pour 1*b*, 1*c*, 1*d*, *à droite* pour 2). La répartition des lignes de glissement autour des empreintes est très caractéristique de la distribution des contraintes.

Dans les conditions d'adhésion limitée réalisées (surfaces propres sans précautions spéciales, atmosphère ambiante ordinaire), la hauteur du bourrelet formé au cours du déplacement préliminaire est faible, et ce phénomène ne doit d'être visible, qu'à l'emploi du dispositif de contraste interférentiel de Nomarski pour l'examen des surfaces. On a trouvé, par une méthode interférentielle, des hauteurs de 0,02 et 0,04 μ respectivement pour les conditions analogues à 1 *b* et 1 *c* transposées sur de l'acier inoxydable au chrome, poli mécaniquement, qui manifeste moins d'anisotropie que le laiton α et donne des résultats plus réguliers malgré la structure moins

homogène du matériau. Pour la fin d'une trace de glissement sur l'inox sous la même charge, on a trouvé 0,50 μ, pour une largeur de trace de 45 μ, et une profondeur du sillon de l'ordre de 0,15 μ par rapport au niveau initial.

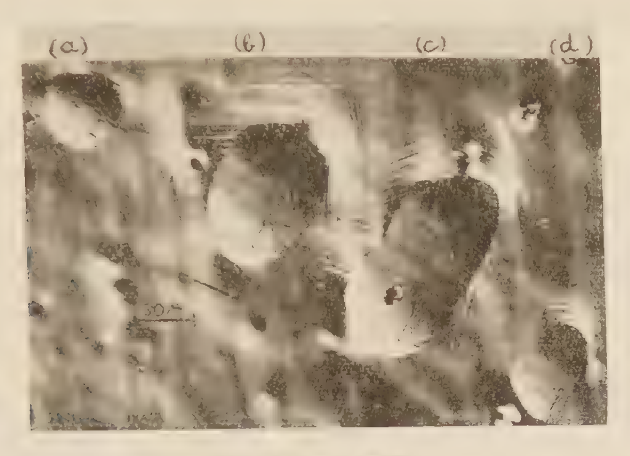


Fig. 1. — (× 75).

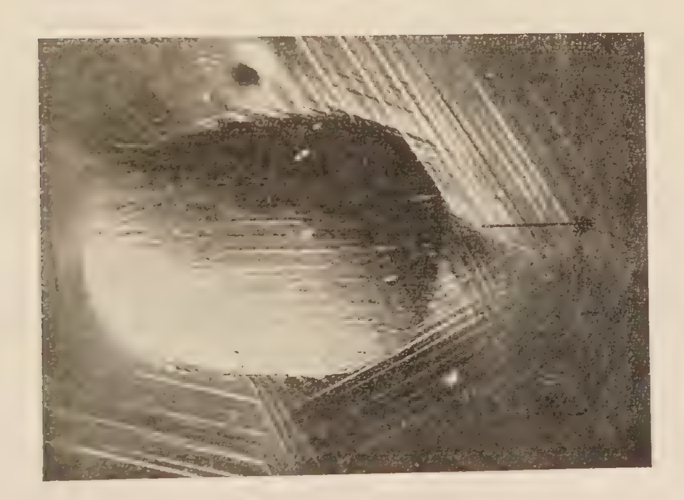


Fig. 2. — (× 160).

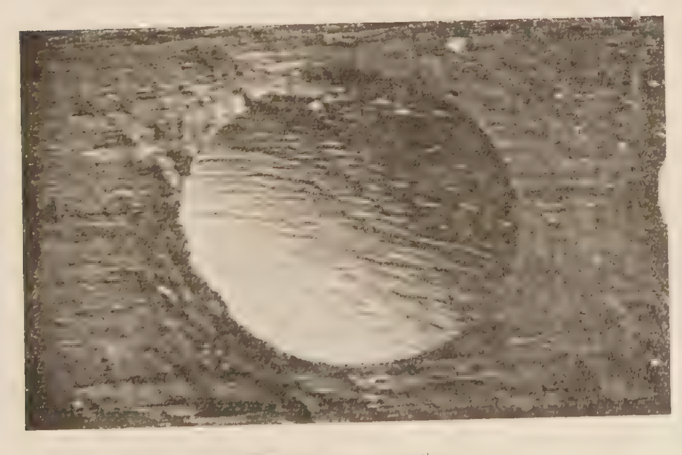


Fig. 3. — (× 160).

2. Bien que sommaires, ces expériences indiquent nettement que la résistance au glissement au départ traduit, non seulement le mécanisme permanent d'adhésion et de rupture des jonctions (qui ne joue pleinement qu'entre surfaces fraîchement formées), mais encore la formation progressive de l'obstacle frontal « statique » qui en est la conséquence et l'accompagnement naturels.

Si l'on doit en juger par l'effet constaté en fin de course de frottement, la formation de cette barrière permanente devant le frotteur s'achève seulement au cours du mouvement effectif de glissement. Le mécanisme de ce dernier processus est à élucider sur la base de nouvelles observations, dans des conditions expérimentales excluant, dans la mesure du possible, une intervention des couches d'oxyde susceptible de masquer les efforts de l'adhésion.

Dans tous les cas, le frotteur — ou plus simplement une de ses aspérités — outre la tâche primordiale de cisailler les jonctions formées, se trouve avoir celles de labourer cette butte frontale (« plowing » de Bowden et Tabor), de la faire écouler sous la pression qu'il exerce (action analogue au massage), ou de la franchir en se soulevant [conformément à la théorie des premiers expérimentateurs comme Amontons (1699)], en se déformant [Coulomb (1785) comparait la déformation élastique des fibres du bois au cours du frottement à celle des poils de deux brosses], en se raccourcissant éventuellement (c'est l'un des cas décrits par l'auteur dans la Note précitée), ou en faisant un peu tout cela à la fois.

A titre d'illustration de ces mécanismes, les figures 2 et 3 montrent l'analogie qui existe entre deux cas bien distincts rencontrés dans nos études : un déplacement préliminaire d'une part (*fig.* 2), une trace de broutement laissée par la même bille d'acier sur de l'inox lorsqu'elle passe à la vitesse de 24 cm/s, d'autre part (*fig.* 3). On voit sur la figure 3 (*à gauche*), la trace du bourrelet, dû à l'arc-boutement de la tige portant la bille, qui est cisaillé par celle-ci à sa sortie de l'empreinte. Ces traces sont tout à fait semblables à celles que Freitag [2] a obtenues en faisant glisser à 150 m/s une bille d'acier sur du cuivre.

3. L'intervention du bourrelet frontal dans le processus du frottement de glissement, sec ou lubrifié est justifiée dans tous les cas où les aires de contact réel et apparent sont comparables. Nous donnerons ultérieurement des exemples de son application à la solution de divers problèmes.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

[1] R. Courtel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1758.

[2] E. M. Freitag, cité par F. P. Bowden, *Friction and Wear*, Detroit, 1957, p. 88.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités du tenseur de courbure en théorie d'Einstein-Schrödinger.* Note (*) de M. **Jean Vaillant**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Expression tensorielle du tenseur des discontinuités du tenseur de courbure sur une caractéristique de M. Lichnerowicz. — 2. Relations invariantes sur les discontinuités des dérivées secondes des coefficients du tenseur fondamental à la traversée des caractéristiques. — 3. Équations liant les discontinuités des dérivées secondes des coefficients de la connexion. — 4. Propagation des discontinuités du tenseur de courbure sur une caractéristique $\gamma^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f\,\partial_\beta f = 0$ de Mme Maurer-Tison.

On utilisera les notations de M. Lichnerowicz [1] et aussi les notations et les résultats d'un travail précédent [2].

1. On vérifie dans les coordonnées locales envisagées précédemment que le tenseur $[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}]$ sur une caractéristique de M. Lichnerowicz peut se mettre sous la forme

$$[P_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = \frac{1}{2}\,K\,l_\alpha\,l_\beta\,\eta^{\gamma\rho\sigma\tau}\,l_\gamma\,k_{\sigma\tau}(l_\lambda h_{\mu\rho} - l_\mu h_{\lambda\rho}). \tag{1}$$

K étant un scalaire et

$$\eta^{\gamma\rho\sigma\tau} = -\frac{1}{\sqrt{h}}\,\varepsilon^{\gamma\rho\sigma\tau} = \frac{1}{\sqrt{\frac{g^2}{l}}}\,\varepsilon^{\gamma\rho\sigma\tau}. \tag{2}$$

2. Comme l'on connaît maintenant les discontinuités des dérivées premières de la connexion, en dérivant l'équation de liaison, on obtient l'équation

$$a_{\lambda\mu} = u^\sigma_{\lambda 0}\,g_{\sigma\mu} + u^\sigma_{0\mu}\,g_{\lambda\sigma} \tag{3}$$

qui permet de déterminer les discontinuités $[\partial_{\rho\sigma} g_{\lambda\mu}] = a_{\lambda\mu} l_\rho\, l_\gamma$ des dérivées secondes des coefficients du tenseur fondamental.

On trouve alors que les $a_{\lambda\mu}$ satisfont aux relations suivantes :

1° Sur une caractéristique de M. Lichnerowicz $g^{\alpha\beta}\,\partial_\alpha f \partial_\beta f = 0$:

$$l^\alpha\,a_{(\alpha\beta)} = \frac{a}{2}\,l_\beta. \tag{4}$$

avec

$$a = l^{\alpha\beta}\,a_{(\alpha\beta)} + \frac{2k}{g}\,(k^{\lambda\mu}\,a_{[\lambda\mu]} - g^{\lambda\mu}\,a_{\lambda\mu}). \tag{5}$$

2° Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $\gamma^{\alpha\beta}\partial_\alpha f\partial_\beta f = 0$ et en posant $\gamma^\alpha = \gamma^{\alpha\tau}\,l_\tau$:

$$\gamma^\alpha\left(a_{(\alpha\beta)} + \frac{2k}{g}\,k^{\sigma\rho}\,\gamma_{\sigma\alpha}\,a_{(\rho\beta)}\right) = \frac{a}{2}\,l_\beta, \tag{6}$$

avec

$$a = l^{\lambda\mu}\,a_{(\lambda\mu)}\left(\frac{2h - g - 2k}{g}\right) + 2\,m^{\lambda\mu}\,a_{[\lambda\mu]}\left(\frac{h - k}{g}\right). \tag{7}$$

3° Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison satisfaisant à $h^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$:

$$h^\alpha a = \frac{a}{2} h_\beta, \tag{8}$$

avec

$$a = g^{\lambda\mu} a_{\lambda\mu}. \tag{9}$$

Dans chacun des cas on a exprimé que le vecteur de longueur nulle l^α ou h^α ou γ^α de la métrique correspondante est vecteur propre d'une matrice formée avec les $a_{\alpha\beta}$. On vérifie que les relations obtenues sont invariantes pour les changements de coordonnées admissibles. Les résultats sont modifiés sans difficulté si l'on remplace les métriques considérées par des métriques proportionnelles ou si $k = 0$. On pourra comparer à la relation analogue de la relativité générale ([3]).

3. En dérivant une nouvelle fois les équations d'Einstein et en tenant compte des relations d'une Note précédente ([2]) et de l'équation (3) on obtient les équations liant les $[\partial_{00} L^\alpha_{\beta\gamma}] = V^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs. Les calculs sont faits avec une notation de congruence modulo les combinaisons linéaires des $u^\alpha_{\beta\gamma}$ et aussi des dérivées sur l'hypersurface $\partial_i u^\alpha_{00}$ des u^α_{00} non significatifs qui peuvent disparaître par un changement de coordonnées convenables,

$$(10)\quad \begin{cases} V^0_{ij} \sim -\partial_h u^h_{ij} + \partial_j u^0_{i0} + \partial_i u^0_{0j}, \\ V^i_{0i} \sim V^i_{i0} \sim 0, \\ V^0_{0i} \sim V^j_{ij} - \partial_h u^h_{0i} - \partial\, u \ldots, \\ V^0_{i0} \sim V^j_{ji} - \partial_h u^h_{0i} - \partial_h u^h_{i0}, \\ V^0_{0k} g_{0j} + V^h_{0k} g_{hj} + V^h_{kj} g_{0h} \sim g_{0h} \partial_k u^h_{0j} + g_{00} (\partial_h u^h_{kj} - \partial_j u^0_{k0}), \\ V^0_{k0} g_{i0} + V^h_{k0} g_{ij} + V^h_{ik} g_{h0} \sim g_{h0} \partial_k u^h_{i0} + g_{00} (\partial_h u^h_{ik} - \partial_i u^0_{0k}), \\ V^h_{0k} g_{h0} + V^h_{k0} g_{0h} + g_{00} V^0_{0k} + g_{00} V^0_{k0} \sim 0; \end{cases}$$

$$V^h_{ik} g_{hj} + V^h_{kj} g_{ih} \sim g_{hj} \partial_k u^h_{i0} + g_{ih} \partial_k u^h_{0j} + g_{0j} (\partial_h u^h_{ik} - \partial_i u^0_{0k}) + g_{i0} (\partial_h u^h_{kj} - \partial_j u^0_{k0}). \tag{11}$$

4. La résolution de ce système peut entraîner des conditions de possibilités portant sur les dérivées des $u^\alpha_{\beta\gamma}$ significatifs. Sur une caractéristique de Mme Maurer-Tison $\gamma^{00} = 0$, on trouve que celles-ci ne peuvent provenir que de l'équation (11). En utilisant les coordonnées locales déjà envisagées, on trouve les conditions

$$\gamma^\rho \partial_\rho u^\alpha_{\beta i} \sim 0. \tag{12}$$

On a, en utilisant le tenseur de courbure :

$$\gamma^\rho \nabla_\rho [P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \sim 0, \tag{13}$$

la congruence pouvant aussi se lire modulo les combinaisons linéaires des coefficients $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et de termes non significatifs.

Il en résulte que si $[P^\alpha{}_{\beta\gamma\delta}]$ s'annule en un point x de la surface de discontinuités, il s'annule tout le long de la géodésique isotrope issue de x et située sur S, la métrique choisie étant $\gamma^{\alpha\beta}$ ou une métrique proportionnelle.

En adjoignant aux conditions d'Einstein la condition de M. Lichnerowicz :

$$\partial_\alpha(\sqrt{|g|}\,\gamma^{\alpha\beta} S_\beta) = 0 \tag{14}$$

et en étendant la congruence aux discontinuités $z_\gamma = [\partial_0 S_\gamma]$, on trouve aussi que

$$\gamma^{\alpha} \nabla_\alpha [\nabla_\beta S_\gamma] \sim 0, \tag{15}$$

ce qui entraîne des conséquences analogues à (13).

Soit Σ une hypersurface non caractéristique coupant S ($x^0 = 0$) selon une 2-surface U non formée de géodésiques isotropes. Donnons-nous sur Σ des données de Cauchy telles qu'à la traversée de S on ait des discontinuités $[\partial_{00} g_{\alpha\beta}]_U = (a_{\alpha\beta})_U$ et $[\partial_0 S_0]_U = (z_0)_U$ [les $(a_{\alpha\beta})_U$ étant en particulier astreints à la condition (6)].

Cela revient à se donner aux points de U le tenseur $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et le tenseur $[\nabla_\beta S_\gamma]$. Aux données de Cauchy envisagées correspond une solution des équations d'Einstein et une seule (sous réserve de l'analycité des données) dont le tenseur de courbure admet à la traversée de S une discontinuité $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et dont les dérivées du vecteur de courbure admettent les discontinuités $[\nabla_\beta S_\gamma]$ à la traversée de S. Les tenseurs $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]$ sont nécessairement les solutions de (13) et (15) correspondant aux données initiales $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]_U$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]_U$. L'utilisation d'une congruence ne permet cependant pas de résoudre explicitement les équations (13) et (15).

En résumé. $[P^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}]$ et $[\nabla_\beta S_\gamma]$ se propagent par ondes le long des géodésiques isotropes de la métrique $\gamma^{\alpha\beta}$ ou d'une métrique proportionnelle. Il est remarquable que cette circonstance simple se produise pour la métrique qui détermine le domaine d'influence.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la Gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, 1954.

(2) J. VAILLANT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 231 [on supprimera l'équation (13) qui provient d'une erreur matérelle].

(3) A. LICHNEROWICZ, *Ondes et radiations électromagnétiques et gravitationnelles en Relativité générale*, Nicola Zanichelli, Bologna, 1960.

RELATIVITÉ. — *Étude du schéma fluide parfait en théorie unitaire de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude, dans V_5 munie de sa métrique conforme, des équations de conservation du schéma matière pure généralisé suggère quelles doivent être les conditions à imposer à un tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ pour que celui-ci puisse représenter correctement un schéma fluide parfait généralisé.

Dans une précédente Note [1] nous avons étudié le schéma matière pure en théorie pentadimensionnelle. Pour obtenir des équations de mouvement correctes on doit supposer que le tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ définit un indice $\xi^{1/2}$ dans V_5, soit

$$(1)\qquad \theta_{\alpha\beta}=rv_\alpha v_\beta-k\gamma_{\alpha\beta},\qquad dk=r\,d\left(\operatorname{Log}\xi^{\frac{1}{2}}\right),\qquad r=\frac{\chi_0\rho^{\frac{1}{2}}}{1+\frac{h^2}{\xi^2}}.$$

Les équations de conservation s'interprètent en métrique conforme de V_5 (les éléments relatifs à cette métrique sont étoilés) :

$$(2)\qquad D_\alpha\left(rv^\alpha v_\beta-k\gamma^\alpha_\beta\right)\equiv\xi^{\frac{5}{2}}\overset{*}{D}_\alpha\left(r\xi^{-\frac{5}{2}}\overset{*}{v}{}^\alpha\overset{*}{v}_\beta\right)=0.$$

Nous substituons ainsi au tenseur $\theta_{\alpha\beta}$ un tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}=r\xi^{-5/2}\overset{*}{v}_\alpha\overset{*}{v}_\beta$ conservatif en métrique conforme de V_5. Les conditions de conservation relatives à ce tenseur sont équivalentes aux conditions $D_\alpha\theta^\alpha_\beta=0$ écrites en métrique naturelle de V_5. Les conditions $\overset{*}{D}_\alpha\overset{*}{X}{}^\alpha_\beta=0$ donnent lieu en coordonnées adaptées, aux équations de mouvement :

$$(3)\qquad \frac{d}{dt}\left(\overset{*}{X}{}^t_A\sqrt{\overset{*}{\gamma}}\right)=\frac{1}{2}\partial_A\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\left(\overset{*}{X}{}^{\alpha\beta}\sqrt{\overset{*}{\gamma}}\right)\qquad (A=1,2,3;\ \alpha,\beta=0,1,2,3,4).$$

La densité tensorielle $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*}$ intervient de façon essentielle dans l'élaboration des équations de mouvement ; dans l'hypothèse d'un schéma gravitationnel pur ($v_0=h=0$) il vient

$$\overset{*}{X}{}^{0\alpha}\sqrt{\overset{*}{\gamma}}=0,\qquad \overset{*}{X}{}^{ij}\sqrt{\overset{*}{\gamma}}=\chi_0\rho\,\overset{*}{u}{}^i\overset{*}{u}{}^j\sqrt{-g^*}\qquad\left(\sqrt{\overset{*}{\gamma}}=\xi^{\frac{3}{2}}\sqrt{-g^*}\right);$$
$$\overset{*}{\gamma}_{ij}=\overset{*}{g}_{ij}\qquad (i,j=1,2,3,4);$$

$\overset{*}{u}$ est le vecteur unitaire (en métrique conforme de Mme Hennequin) tangent à la ligne spatiotemporelle projection. Les équations de mouvement se réduisent exactement aux équations de la Relativité [2].

Essayons maintenant de déterminer un tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ représentant convenablement un schéma fluide parfait. La densité tensorielle associée $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\gamma^*}$ doit être choisie de façon à ce que, en l'absence de charges, il y ait coïncidence avec la densité tensorielle relativiste, soit

$$(4)\qquad \overset{*}{X}_{\alpha\beta}\sqrt{\overset{*}{\gamma}}=\chi_0\left[\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{v}_\alpha\overset{*}{v}_\beta-\frac{p}{c^2}\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\right]\sqrt{-g^*}.$$

Les équations de mouvement s'écrivent alors sous la forme remarquable :

(5) $$\frac{d}{dt}\left\{\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{u}^\lambda \overset{*}{u}_\mu \sqrt{-g^*}\right\} - \frac{1}{2}\partial_\mu \overset{*}{g}_{\lambda\nu}\left\{\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)u^\lambda u^\nu - \frac{p}{c^2}g^{\lambda\nu}\right\}\sqrt{-g^*} = -\frac{1}{c^2}\xi^{\frac{3}{2}}\partial_\mu\left(p\xi^{-\frac{3}{2}}\sqrt{-g^*}\right).$$

où la seule différence avec les équations relativistes réside dans l'intervention au dernier terme de la racine carrée du pouvoir diélectrique.

Dans le cas général d'un schéma unitaire ($h \neq 0$) le tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ définit un indice F^* dans V_5 munie de sa métrique conforme, il vient

(6) $$\overset{*}{X}_{\alpha\beta} = \frac{\chi_0}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi}}\left[\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\overset{*}{v}_\alpha \overset{*}{v}_\beta - \frac{p}{c^2}\overset{*}{\gamma}_{\alpha\beta}\right]\xi^{-\frac{3}{2}}.$$

(7) $$d(\operatorname{Log} F^*) = \frac{\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^{\frac{3}{2}}}}{\rho c^2+p}\, d\left[\frac{p}{\xi^{\frac{3}{2}}+\frac{h^2}{F^{*2}\xi^{\frac{3}{2}}}}\right].$$

Remarquons le développement limité de F^* :

$$F^* = 1 + \int_0^p \frac{dp}{\rho c^2} + O\left(\frac{1}{c^4}\right);$$

l'influence du pouvoir diélectrique relève d'une seconde approximation.

Le problème qui se pose maintenant est le suivant : déterminer en métrique naturelle de V_5 un tenseur conservatif $\theta_{\alpha\beta}$ équivalent au tenseur $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ au point de vue conditions de conservation.

Nous savons, d'une part, que ce tenseur doit définir sur V_5 munie de sa métrique naturelle un indice $F = F^*\xi^{1/2}$; d'autre part, ce tenseur doit être de la forme

(8) $$\theta_{\alpha\beta} = r' v_\alpha v_\beta - k'\gamma_{\alpha\beta}, \qquad \text{avec} \quad r' = \frac{\chi_0\left(\rho+\frac{p}{c^2}\right)\xi}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi}}.$$

Le scalaire k' se trouve ainsi déterminé par la relation différentielle :

(9) $$\frac{dk'}{r'} = d\left(\operatorname{Log} F^*\xi^{\frac{1}{2}}\right).$$

c'est-à-dire

(9') $$dk' = \frac{\chi_0\rho}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi}}\,\frac{d\xi}{2} + \frac{\chi_0}{c^2}\left\{\xi\, dp' + p'\xi^{\frac{5}{2}}\, d\left(\xi^{-\frac{3}{2}}\right) + \frac{p'}{2}\, d\xi\right\},$$

où l'on a posé

$$p' = \frac{p}{1+\frac{h^2}{F^{*2}\xi}}.$$

Finalement,

$$(9'') \qquad dk' = \frac{\chi_0 \rho}{1 + \frac{h^2}{F^{*2}\xi^3}} \frac{d\xi}{2} + \frac{\chi_0}{c^2}\xi^2 d\left(\frac{p'}{\xi}\right).$$

Remarquons la forme simple sous laquelle s'écrit la différentielle; si $p = 0$, $h = 0$, nous retrouvons la relation caractérisant le schéma matière pure non chargé en théorie unitaire, soit

$$dk = \chi_0 \rho \frac{d\xi}{2}.$$

On vérifie aisément la relation

$$(10) \qquad D_\alpha(r' v^\alpha v_\beta - k' \gamma^\alpha_\beta) \equiv \xi^2 \dot{D}_\alpha \overset{*}{X}{}^\alpha_\beta = 0,$$

où $\overset{*}{X}_{\alpha\beta}$ est défini par (6); cette relation (10) généralise (2) au cas d'un schéma fluide parfait pentadimensionnel.

Signalons par ailleurs que l'équation de continuité résultant des conditions ci-dessus exprime la conservation, le long d'une ligne de courant de V_4, de la quantité

$$u = \frac{r' \rho' \sqrt{\gamma}}{F^{*}\xi^2} \quad \text{[illegible]}$$

La densité énergétique m^* apparaît ainsi comme la densité la plus conservative associée au schéma fluide parfait généralisé, ceci constitue une extension en théorie unitaire d'un résultat classique en Relativité (²).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1731.

(²) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en Relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Iʳᵉ partie, chap. II, § 6-7).

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Incrément paramétrique d'un système expérimental.* Note de M. **Paul Renaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les propriétés d'un schéma complexe Σ permettent d'établir des liaisons précises entre des systèmes expérimentaux distincts appartenant au domaine bien défini Δ_1 ou au domaine incomplètement défini Δ_2. Elles se présentent comme des différentielles des systèmes.

Un très grand nombre de découvertes récentes expérimentales se groupent [1] autour d'un schéma complexe Σ, dans lequel on compare les évolutions de deux systèmes expérimentaux $S_E^1(t)$ et $S_E^2(t)$, liés entre eux par une transformation T de l'espace-temps. Ils sont reliés à une représentation abstraite S_p, qui les définit, par deux transformations T_1 et T_2 appartenant au type de celles qui relient les systèmes expérimentaux aux systèmes physiques abstraits qui les représentent [2].

Ces découvertes mettent en évidence : 1° une différence $D(t)$ qui apparaît au cours du temps entre $S_E^1(t)$ et $S_E^2(t)$; 2° une différence « causale » D_0, entre les définitions de $S_E^1(o)$ et $S_E^2(o)$; 3° une relation biunivoque du type $D(t) = f(D_0, t)$.

Le schéma Σ comporte douze constituants, presque tous complexes, à savoir : $S_1(o)$, $S_2(o)$, $S_1(t)$, $S_2(t)$, T, T_1, T_2, t, $S_p(o)$, $S_p(t)$, D_0, $D(t)$. Une erreur sur la définition expérimentale de l'un d'entre eux peut faire avorter la découverte qui reste un fait exceptionnel.

La modification, entraînée par la découverte, pour nos représentations S_p s'exprime en ajoutant à S_p les symboles D_0, $D(t)$ et la relation de causalité : $D(t) = f(D_0, t)$. Cet ensemble complexe n'est pas seulement constitué par les accroissements de deux grandeurs isolées.

C'est un ensemble paramétrique coordonné que nous appellerons l'incrément paramétrique de S_p. Il n'existe que si $D(t)$ existe, si sa cause D_0 est isolée et si leur relation est biunivoque. Cette dernière condition élimine des paramètres surabondants du type $(D_0' + D_0'' = D_0)$.

Expérimentalement, il existe beaucoup de paramètres D_0 qui modifient l'apparence de S_E sans modifier son fonctionnement pour lequel on définit S_p. Ce sont des paramètres indifférents auxquels ne correspondent pas de $D(t)$ utiles. On les écarte quand on élabore S_p mais on les signale car ils complètent S_p.

L'évolution d'un système expérimental S_E présente souvent des modifications dont la cause nous échappe. La représentation correspondante S_p doit varier aussi, mais nous ne savons pas la préciser. $D(t)$ existe et D_0 est inconnue. Ces cas sont nombreux en Biologie.

Quand l'incrément paramétrique est déterminé, nous pouvons prévoir l'évolution de S_E connaissant D_0. Ce nouveau paramètre de S_p fournit les représentations de S_E^1 ou S_E^2 suivant qu'il est égal à zéro ou à D_0.

Constructibilité schématisable. — Soient deux expérimentateurs E_1 et E_2 chargés de construire chacun un système S_E^1 et S_E^2 présentant un ensemble de propriétés communes, soient $P_1, \ldots, P_i$ définies avec précision par des expériences préalables. On a également réalisé une description S_p, abstraite définie par des croquis cotés. Il existe deux cas possibles qui constitueront *deux hypothèses* H_1 et H_2. 1° On peut élaborer S_p qui suffit à E_1 et à E_2 pour réaliser S_E^1 et S_E^2. 2° On ne sait pas réaliser S_p capable de définir S_E avec une précision acceptable. Les conditions d'existence de S_p dépendent du choix de S_E^1 et de $P_1, \ldots, P_i$, elles définissent deux domaines Δ_1 et Δ_2. Dans l'hypothèse H_1, le système expérimental S_E est considéré comme défini par S_p dont le nombre de paramètres est fini, il appartient au domaine Δ_1. Dans l'hypothèse H_2, le système S_E est mal défini, mais ses incréments peuvent être bien définis. Dans le cas H_1, on peut ajouter ou retrancher un ou plusieurs incréments paramétriques en surajoutant ou retranchant à S_p des paramètres D_0. Dans le cas H_2 on peut déterminer $D(t)$ et D_0 sans connaître complètement S_p. On peut ainsi travailler par analyse et par synthèse à l'élaboration de S_p.

Méthode de synthèse ou de contrôle. — Partant d'un système S_E^1 bien défini de Δ_1, on lui adjoint un incrément paramétrique D_0, $D(t)$. On passe alors de $S_p(t)$ à un système $S_p(D_0, t)$ qui appartient au domaine Δ_1 de l'hypothèse H_1. Ce domaine est prolongé par cette opération. Quand, par exemple, on fait agir les ultrasons sur un grand nombre de systèmes bien connus, on cherche à provoquer $D(t)$ à partir d'un D_0 connu agissant sur des systèmes S_E connus. Cette méthode sert à contrôler la méthode analytique suivante.

Méthode analytique de découverte expérimentale. — Les travaux de Pasteur et de ses successeurs montrent qu'on peut construire un schéma du type Σ d'une précision rigoureuse dans le domaine Δ_2 de l'hypothèse H_2. Le choix de la transformation T permet d'édifier S_E^1 et S_E^2 l'un par rapport à l'autre. L'incrément paramétrique qui les relie peut être bien défini sans que S_p le soit. C'est ainsi que Pasteur a comparé des échantillons de lait, de vins, de moutons, etc. sans préciser.

Méthode des collections. — Les deux méthodes précédentes se complètent pour relier entre eux, par incréments paramétriques, des systèmes expérimentaux de complexité croissante ou décroissante. Leur origine peut être cherchée dans la méthode très ancienne des « collections » qui fournit les prémices de l'élaboration de S_p. Au point de vue du schéma Σ, les collections de sciences naturelles sont des classifications de systèmes expérimentaux S_E dont la représentation S_p est à l'élaboration. Dans une même case, on dispose des systèmes S_E^1, S_E^2 qui présentent un certain nombre de propriétés communes $P_1, P_2, \ldots, P_i$. Celles-ci sont choisies de manière qu'on passe de l'un à l'autre par une transformation T de l'espace-temps. En simplifiant les concepts au maximum, pour les espèces minérales T est un déplacement accompagné de troncatures, pour les espèces végétales

T est un déplacement des feuilles, pour les espèces animales c'est une homothétie. En fait on y adjoint des comparaisons d'espace-temps qui permettent de suivre des évolutions à temps décalés. On complique cet ensemble par d'autres considérations du même type.

Propriétés du schéma Σ. — Les propriétés des comparaisons effectuées expérimentalement au moyen du schéma Σ entraînent une série de propositions fondamentales qui permettent de préciser la notion d'identité expérimentale.

I. *Les définitions physiques précises sont obtenues par une confrontation géométrique* T *de deux systèmes* $S_E^1(t)$ *et* $S_E^2(t)$ *liés par la transformation d'espace-temps* T *dont la précision impose la précision finale.*

II. *En dehors des transformations précises* T *de l'espace-temps, il n'existe pas de définition expérimentale précise.*

III. *Toute mesure est la confrontation d'un système* S_E^1 *avec une géométrie extérieure à lui, spécialement aménagée pour présenter un ou plusieurs paramètres variables et accompagnée d'une convention de contacts.*

IV. *L'impossibilité de définir complètement un système expérimental* S_E^1 *du domaine* Δ_2 *n'empêche pas de préciser certains incréments paramétriques qui lui correspondent.*

V. *L'élaboration des systèmes* S_p *associés à des systèmes expérimentaux* $S_E^1, \ldots, S_E^n$ *comprend un aspect géométrique (croquis), un aspect métrologique (cotes), une succession d'incréments paramétriques associés aux phénomènes qu'on représente en eux et la description des paramètres indifférents dont la variation laisse* S_p *invariant.*

Conclusion. — L'élaboration d'une axiomatique destinée à l'étude paramétrique des domaines Δ_1 et Δ_2 et des différents espaces abstraits qui les représentent doit tenir compte des propriétés imposées par une description paramétrique des systèmes expérimentaux. Les incréments paramétriques jouent le rôle de différentielles des systèmes. La relation d'homéomorphie entre D_0 et $D(t)$ satisfait à des conditions exigées pour un rendement maximal des représentations paramétriques.

(1) *Revue générale des Sciences*, novembre-décembre 1960, p. 327; *Congrès de l'Association Française pour l'avancement des Sciences*, Reims, 1961.

(2) Renaud, Joly et Dervichian, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2213.

THERMIQUE. — *Interaction des brûleurs à résonance avec leur système d'alimentation en combustible.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Cherchant à préciser le rôle de l'alimentation en combustible sur la stabilité de fonctionnement des brûleurs à résonance ([1]), nous avons comparé le fonctionnement d'une famille de brûleurs alimentés avec un combustible liquide (essence F) et avec un combustible gazeux (propane commercial). Les brûleurs et l'injecteur tourbillonnaire d'essence F étaient ceux utilisés antérieurement ([1]). L'injecteur de propane par contre était muni d'un haut parleur électromagnétique miniature M (*fig.* 1) conçu pour mettre en évidence la vibration induite dans le tube injecteur par les pulsations du brûleur. Ce tube comportait, en outre, un piston P permettant de modifier, en agissant sur la distance $l = BP$ (*fig.* 1), ses

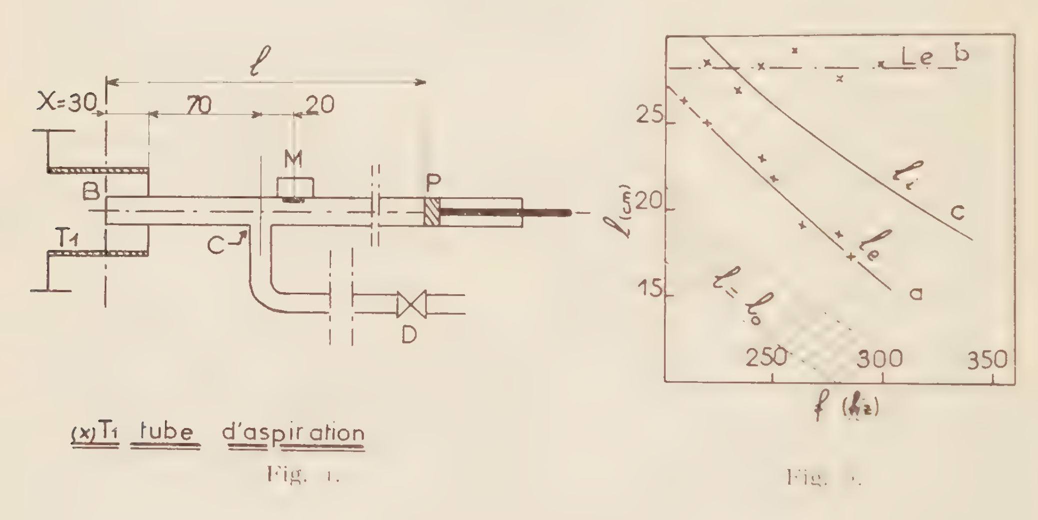


Fig. 1.

Fig. 2.

fréquences naturelles f_i. La position de la section d'injection B était encore fixée à $X = 30$ mm, le débit de propane mesuré avec un débitmètre à col sonique D, et la stabilité de fonctionnement jugée d'après l'aspect des oscillogrammes du courant d'ionisation délivré par une sonde placée sur la chambre.

L'examen des domaines de fonctionnement stable déterminés en fonction des dimensions des brûleurs, pour des débits q de combustible donnés, nous a montré que les brûleurs expérimentés ($190 \leq f \leq 300$ Hz) fonctionnaient tous de façon particulièrement stable et régulière si le débit du combustible utilisé était compris entre 4 et 4,5 kg/h pour l'essence entre 2,5 et 3 kg/h pour le propane.

1. Opérant ensuite avec les débits de propane $2{,}5 < q < 3$ kg/h, nous avons constaté que la fréquence dans l'injecteur était toujours égale à la

fréquence f du brûleur, mais que la stabilité de fonctionnement de celui-ci dépendait de la distance l. Pour chaque valeur de f il existait une distance $l_0 \pm 2$ cm pour laquelle le fonctionnement était stable. Pour $l > l_0$ la stabilité diminuait jusqu'à ce que pour $l - l_0 > l_0$, le brûleur s'éteigne brusquement (*fig.* 2, courbe a). Pour $l < l_0$ le fonctionnement ne cessait pas, mais la flamme éjectée par le tube d'aspiration, courte (1 à 2 cm) pour $l = l_0$, s'allongeait progressivement (atteignant 10 cm pour l [illegible] 10 cm), une partie du combustible de plus en plus importante brûlant en dehors de l'appareil.

L'analyse des amplitudes des réponses des 11 sondes d'ionisation réparties sur la paroi des brûleurs [*cf.* [1]] a montré que, d'une façon générale, tout déplacement du piston P entraîne un déplacement en sens contraire du volume occupé, à l'intérieur du brûleur, par les gaz en réaction vive (flamme).

Ces faits indiquant l'existence d'une très forte interaction entre le brûleur et le système d'injection, nous avons cherché à l'expliquer en assimilant l'injecteur de propane à un tuyau de longueur l fermé par le piston P et excité à l'extrémité ouverte B à la fréquence f. Appliquant les relations établies par Morse [2] pour les cavités résonnantes, nous avons constaté que, l et f restant constants, l'amplitude des vibrations induites dans le tuyau doit augmenter en fonction de l'abscisse de B vers P, et que cette augmentation doit être d'autant plus grande que f est voisine de la fréquence fondamentale $f_i = a/4l$ ($a = 265$ m/s, célérité du son dans le propane supposé préchauffé à 310°K environ) du tuyau. On peut donc ajuster la valeur de l de façon à amplifier suffisamment la pression instantanée qui règne au niveau de la section C (*fig.* 1) par laquelle le propane (dont la pression dans la canalisation entre D et C est de quelques grammes par centimètre carré) pénètre dans l'injecteur, et obtenir ainsi un débit du combustible, pulsé à la fréquence f du brûleur.

Admettant qu'à tout instant la pression qui règne à l'extrémité B de l'injecteur est égale à la pression (excitatrice) p_g des gaz du brûleur à l'abscisse X de la section d'injection, afin d'analyser les conséquences possibles de ce phénomène, nous avons examiné, en fonction de l, la variation du rapport $k(l)$ des vitesses u_p du propane et u_g des gaz du brûleur à l'abscisse X. Par l'intermédiaire des impédances acoustiques, nous avons ainsi obtenu une relation entre $k(l)$ et la fréquence f, et constaté que, si l augmente, f_i tend vers f et u_p croît en restant toujours en opposition de phase avec u_g. Le propane serait donc injecté dans le tube d'aspiration lorsque les gaz contenus dans ce dernier sont éjectés dans l'atmosphère. Au début de cette phase il règne en C (par suite de l'amplification du mouvement induit par le brûleur) une surpression empêchant l'écoulement du propane en provenance du débitmètre, écoulement qui se produira pendant la demi-période suivante, correspondant à la phase d'aspiration du brûleur. Immédiatement après son injection (début de

la formation du mélange combustible) le propane acquiert dans le tube d'éjection une vitesse absolue u (fonction de l) :

$$u = u_{\rm P} + u_g = u_g[1 + k(l)],$$

dont nous avons pu préciser la variation, connaissant (d'après nos mesures faites au moyen des sondes d'ionisation) la vitesse u_g (110-115 m/s). Introduisant une longueur caractéristique $L = u/f$ (représentant la distance qu'aurait parcouru une particule de propane pendant une période si sa vitesse u restait constante) nous avons pu constater que :

a. pour $l = l_0$ (fonctionnement stable) on avait $35 < L_0 < 45$ cm;

b. pour $l = l_e$ (extinction), L restait sensiblement constant égal à la valeur $L_e = 28 \pm 1{,}5$ cm (*cf.* courbe *b*, *fig.* 2).

Notons enfin que l'extinction a toujours lieu pour des valeurs $l = l_e$ inférieures à la longueur l_i pour laquelle $f = f_i$ (*fig.* 2, courbe *c*). Comme, d'une part le débit de combustible est constant, que, d'autre part, L_e est indépendant du brûleur, cette extinction apparaît comme étant liée uniquement à la formation du mélange combustible et à son évolution dans le tube d'admission.

2. L'application de l'analyse précédente aux brûleurs fonctionnant à l'essence, nous a montré que l'alimentation de l'injecteur tourbillonnaire n'étant pas influencé par le brûleur, seule une fraction du débit de combustible injecté dans le tube d'aspiration peut participer effectivement à la combustion. La fraction restante de ce débit étant dispersée dans l'atmosphère, il est normal qu'à fréquence égale, le fonctionnement stable des brûleurs puisse être assuré avec des débits de propane nettement moindres.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) J. C. Leyer et N. Manson, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1533.

(2) P. M. Morse, *Vibration and Sound*, Mc Graw Hill Book Co. Inc., New-York, 1948.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Théorie exacte du câble coaxial.*
Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note antérieure [1], j'étudie la propagation le long d'un câble coaxial, en régime sinusoïdal, sous deux hypothèses essentielles : 1° le conducteur externe s'étend à l'infini ; 2° le mode de propagation est en $e^{-\alpha z}$, l'axe Oz étant l'axe de révolution du système. J'obtiens, pour la solution, un système linéaire et homogène de quatre équations à quatre inconnues. Soit Δ le déterminant du système ; la condition $\Delta = 0$ conduit à une équation transcendante pour la détermination de l'exposant de propagation α. Cette condition s'écrit :

$$\begin{vmatrix} J_1(au_1) & -J_1(au_2) & -N_1(au_2) & 0 \\ 0 & J_1(bu_2) & N_1(bu_2) & -H_1^{(2)}(bu_1) \\ w_1 J_0(au_1) & -w_2 J_0(au_2) & -w_2 N_0(au_2) & 0 \\ 0 & w_2 J_0(bu_2) & w_2 N_0(bu_2) & -w_1 H_0^{(2)}(bu_1) \end{vmatrix} = 0.$$

Une erreur est à rectifier dans ma Note [1]. Le terme de la quatrième ligne et de la quatrième colonne du déterminant est $-A_4 w_1 H_0^{(2)}(bu_1)$. Le développement du déterminant s'écrit :

$$\frac{H_1^{(2)}(bu_1)}{H_0^{(2)}(bu_1)} \left\{ \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} w_2^2 [J_0(bu_2) N_0(au_2) - J_0(au_2) N_0(bu_2)] + w_1 w_2 [J_1(au_2) N_0(bu_2) - J_0(bu_2) N_1(au_2)] \right\}$$

$$- w_1 \left\{ \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} w_2 [J_0(au_2) N_1(bu_2) - J_1(bu_2) N_0(au_2)] + w_1 [J_1(bu_2) N_1(au_2) - J_1(au_2) N_1(bu_2)] \right\}.$$

Il est possible de résoudre approximativement cette équation en suivant une méthode [2] appliquée aux guides d'ondes. Par définition, $u_2 = \sqrt{k^2 + \alpha^2}$; pour le câble sans dissipation, $\alpha = ik$. Posons donc $\alpha = ik + \delta\alpha_1$, $\delta\alpha$ étant assez faible pour qu'on puisse négliger son carré : nous aurons $u_2 = e^{i\pi/4} \sqrt{(2\omega/c)\,\delta\alpha}$, en admettant que le diélectrique ait sensiblement les propriétés du vide.

Pour des câbles usuels et des fréquences supérieures à 200 kHz, on justifie facilement les approximations suivantes :

$$J_0(au_2) = 1, \qquad J_0(bu_2) = 1, \qquad J_1(au_2) = \frac{au_2}{2}, \qquad J_1(bu_2) = \frac{bu_2}{2},$$

$$\frac{H_1^{(2)}(bu_1)}{H_0^{(2)}(bu_1)} = i, \qquad \frac{J_1(au_1)}{J_0(au_1)} = -i, \qquad N_0(au_2) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Log} \frac{au_2}{2},$$

$$N_0(bu_2) = \frac{2}{\pi} \operatorname{Log} \frac{bu_2}{2}, \qquad N_1(au_2) = -\frac{2}{\pi\, au_2}, \qquad N_1(bu_2) = -\frac{2}{\pi\, bu_2}.$$

Un calcul simple conduit à la relation

$$\delta\alpha = \frac{1}{2c} \frac{\frac{1}{a} + \frac{1}{b}}{\operatorname{Log} \frac{b}{a}} e^{i\frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{\omega}{\mu_0 \sigma}},$$

qu'on obtient en appliquant le théorème de Poynting, mais sans tenir compte du flux latéral du vecteur de Poynting.

Pour l'étude des régimes transitoires du câble coaxial, on peut faire usage de la dernière formule, en l'étendant aux fréquences basses, et en justifiant cette approximation. En posant $\delta\alpha = A\, e^{i(\pi/4)} \sqrt{\omega}$, on trouve

1° Réponse impulsionnelle :

$$\mathcal{I}(t) = \frac{A}{2\sqrt{\pi}} t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{A^2}{4t}} \Upsilon(t);$$

2° Réponse unitaire :

$$U(t) = \operatorname{erfc}\left(\frac{A}{2\sqrt{t}}\right) \Upsilon(t);$$

3° Réponse cisoïdale :

$$S(t) = \left\{ \operatorname{erfc}\left(\frac{A}{2\sqrt{t}}\right) + i\omega\, e^{i\omega t} \int_0^t e^{-i\omega u} \operatorname{erfc}\left(\frac{A}{2\sqrt{u}}\right) du \right\} \Upsilon(t),$$

en comptant le temps t à partir de l'instant d'arrivée du signal (³).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1623.

(²) L. DE BROGLIE, *Problèmes de propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, 2e éd., 1951, p. 65-69.

(³) J. LORRIN, *Bull. Soc. franç. Électr.*, 8, n° 94, octobre 1958, p. 651-662; R. CAZENAVE, *Câbles et Transmissions*, 5, n° 4, octobre 1951, p. 279-314.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Détection d'oscillations ioniques stationnaires dans une décharge reflex à cathodes chaudes.* Note (*) de MM. **Terenzio Consoli, René Le Gardeur** et **Lucien Slama**, présentée par M. Francis Perrin.

Des oscillations ioniques ont été détectées par sonde de Langmuir et faisceau d'ultra haute fréquence (U. H. F.) dans des décharges reflex à cathodes chaudes. On décrit leurs caractéristiques.

Un ensemble de travaux récents ([1]), ([2]), ([3]) ont attiré l'attention sur l'étude d'oscillations de plasma de très basses fréquences (quelques kilocycles par seconde).

Ces oscillations de nature ionique ont été associées au phénomène de « diffusion accrue » ([4]), ([5]) et à la naissance d'instabilités magnétohydrodynamiques ([6]). L'équipe de Harwell a signalé leur détection dans une décharge toroïdale ([7]) (Mark IV).

Les oscillations que nous avons observées et étudiées dans deux montages différents, présentent une parenté avec celles détectées par les auteurs de la référence ([7]). Elles sont de nature ionique assimilables à des ondes acoustiques longitudinales pour des champs magnétiques faibles, de l'ordre de la centaine de gauss, et à des ondes d'Alfven pour les champs élevés.

Dispositifs expérimentaux. — Les oscillations ont été détectées sur deux décharges reflex décrites par ailleurs ([8]), ([9]). Rappelons leurs différences fondamentales. La première est produite dans un tube pyrex et la seconde traverse diamétralement une cavité métallique cylindrique. La technique de détection dans le premier cas est basée sur le sondage transversal et longitudinal par des faisceaux U. H. F. de $\lambda = 8$ mm et dans le deuxième par des mesures simultanées par deux sondes de Langmuir et par faisceau U. H. F. transversal de 8 mm. La première sonde simple et mobile était située dans la région anode-cathode; un jeu de quatre sondes situées respectivement à 1,5, 7,5, 12,5 et 17,5 cm de l'axe de la deuxième décharge de 2 cm de diamètre permettait la détection des oscillations ou la mesure du courant ionique.

La technique des sondes de Langmuir est bien connue. Précisons le mécanisme physique de la détection U. H. F. L'oscillation ionique module en densité électronique la décharge continue. Cette modulation apparaît sur la tension du signal U. H. F. détecté.

Parallèlement à la détection des oscillations on a mesuré le flux de diffusion et la température électronique par les sondes ainsi que la température ionique au moyen d'un interféromètre Perrot-Fabry à marche réglable. Nous ne donnons dans cette Note qu'un aperçu des résultats concernant les oscillations observées dans la première décharge en réservant à une publication ultérieure l'étude théorique avec l'ensemble des

résultats. Les résultats concernant l'influence d'une enceinte métallique agissant en cavité résonante sur la densité électronique, la température ionique et la diffusion font l'objet d'une deuxième Note [10].

L'exploration expérimentale a porté sur les trois gaz H_2, He, A pour des pressions $10^{-3} < p < 10^{-5}$ mm Hg, un courant de décharge (régime continu) $0,5 < I_d < 9$ A et un champ magnétique $0 < B < 800$ gauss.

Les fréquences des oscillations ont été mesurées, soit par enregistrement oscillographique, soit au moyen d'un fréquencemètre.

Il résulte de ces mesures que dans l'intervalle de variation des paramètres expérimentaux la vitesse des ondes d'Alfven $V_a = B_0/(\mu_0 n_i m_i)^{1/2}$ peut devenir égale à la vitesse de phase des ondes ioniques $v_\varphi = [\gamma k T_e/m_i]^{1/2}$ (cas des collisions négligeables) cette vitesse de phase devenant elle-même de l'ordre de la vitesse du son pour T_i voisin de T_e.

Résultats des mesures. — Les températures ioniques sont comprises entre 0,5 et 2 eV. Les températures électroniques sont de l'ordre de 4 à 6 eV.

Les oscillations observées à l'oscillographe pour de faibles valeurs de champ magnétique apparaissent comme des sinusoïdes pures. Leur forme s'écarte de la sinusoïde tout en restant périodique pour des champs magnétiques croissants. Cette variation est en partie liée à l'apparition des harmoniques supérieurs.

Les fréquences mesurées varient en $(m_i)^{1/2}$, m_i étant la masse atomique du gaz.

Les amplitudes des oscillations sont fonction de la pression de neutres et du champ magnétique. Elles augmentent monotonement quand la pression décroît (à densité électronique et champ magnétique constant), elles passent par un minimum pour une certaine valeur du champ magnétique (à pression et densité constante). Cette réduction en amplitude est peut-être liée à un amortissement du type Landau, car les vitesses thermiques des ions $10^3 < V_i < 10^4$ m/s et de phase des ondes ioniques observées $10^3 < v_\varphi < 10^4$ sont du même ordre.

Les fréquences varient suivant une loi en $B_0^{-\alpha}$, où $\alpha \leqq 1$ pour les valeurs de champ faible ($V_a \neq v_\varphi$) et suivant B_0^α, $\alpha \leqq 1$ pour les champs intenses ($V_a > v_\varphi$).

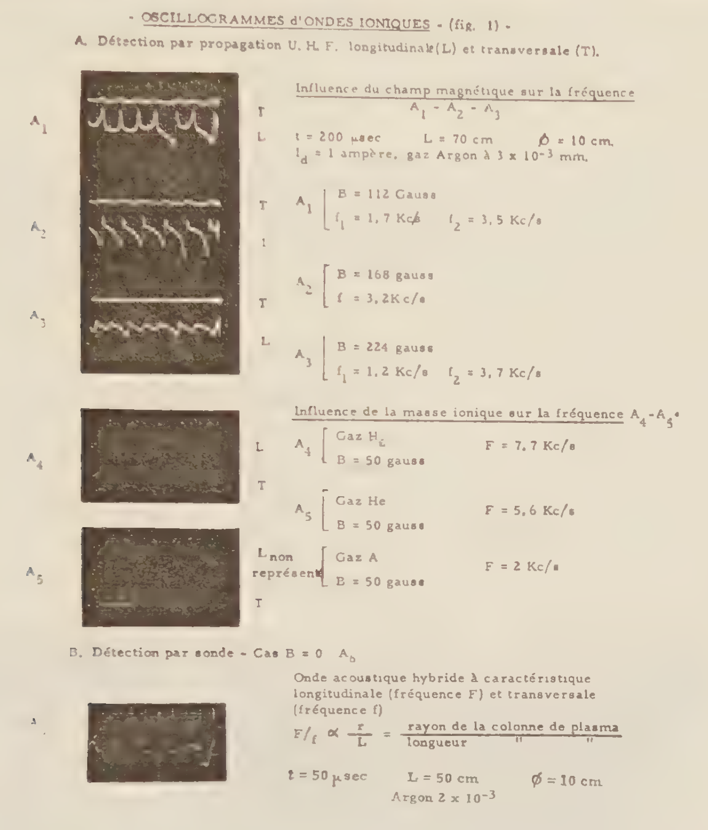
Elles semblent vérifier la relation

$$F \simeq \frac{[2k(T_e + T_i)]^{\frac{1}{2}}}{2L\left[m_i\left(1 + \left\{1 + \frac{\nu^2}{\omega^2}\right\}^{\frac{1}{2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \frac{A}{B_0},$$

L étant la longueur de la colonne de plasma, ν une fréquence de collision globale qui tient compte des collisions ion-ion, ion-atome neutre, B_0 le champ magnétique, A, un facteur de forme qui tient compte des dimensions radiales dont on n'a pas encore étudié l'influence.

En l'absence de tout champ magnétique l'oscillation est une onde ionique hybride (*fig.* 1 B).

Signalons enfin que, dans le cas de la décharge enfermée dans la cavité,



on a constaté que les oscillations semblent naître dans la région anode-cathode, que l'emploi de deux cathodes chaudes a pour seul effet d'accroître l'amplitude des oscillations. Notons aussi que la cavité agit en filtre résonant en favorisant certaines fréquences.

Les oscillogrammes qui suivent sont donnés comme un exemple type d'enregistrement des oscillations étudiées (*fig.* 1 A).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) B. D. Fried et R. W. Gould, *Space technologie Lab.*, Rap. STL/TR. 60, décembre 1960.

(2) F. W. Crawford, *Phys. Rev. Letters*, juin 1961.

(3) R. Neidich et I. Alexeff, *Bull. Amer. Phys. Sve*, avril 1961.

(4) T. K. Allen, G. A. Paulikas et R. V. Pyle, *Phys. Rev. Letters*, 1960.

(5) B. B. Kadomtsev et Nedopasov, *J. Nuclear En.*, Part C, juillet 1960.

(6) A. A. Ware, *J. Nuclear En.*, Part C, avril 1961.

(7) M. G. Rusbridge et all., *Ibid.*

(8) T. Consoli et all., *Conférence sur la physique des plasmas*, CN. 10/108/A, Salzbourg, 1961.

(9) T. Consoli et all., *Ibid.*, CN. 10/90/A, Salzbourg, 1961.

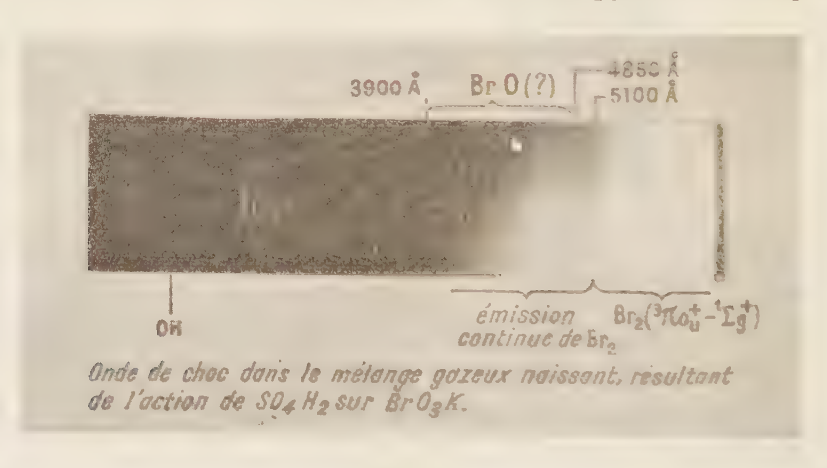
(10) T. Consoli, *Caractéristiques d'une décharge reflex enfermée dans une cavité électromagnétique résonante.*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'excitation dans une onde de choc du mélange gazeux résultant de la réaction de* H_2SO_4 *sur* $KBrO_3$. Note (*) de MM. **Henri Guenebaut** et **Pierre Goudmand**, transmise par M. Paul Pascal.

Le passage de l'onde de choc dans le mélange gazeux naissant, résultant de la réaction de H_2SO_4 sur $KBrO_3$, s'accompagne principalement de l'émission intense d'un fond continu qui s'étend de 3 900 Å à la limite supérieure de sensibilité des plaques; il semble possible d'en attribuer une partie au brome pur, l'autre au radical BrO; il apparaît également que des oxydes ou composés oxygénés de brome sont présents dans le mélange gazeux considéré malgré l'extrême instabilité qui les caractérise habituellement à la température ordinaire.

Parallèlement à des recherches récentes [1] nous avons étudié l'action d'une faible onde de choc sur le mélange gazeux X résultant de la réaction sous vide entre H_2SO_4 concentré et $KBrO_3$; les spectres ont été réalisés en un seul choc, avec un petit spectrographe Hilger

Observations sur le mélange gazeux X naissant. — Soumis à l'onde de choc immédiatement après sa formation, ce mélange donne lieu (*cliché* 1) à l'émission d'un fond continu à apparence complexe qui



Cliché 1.

s'étend de 3 900 Å environ à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées. Il est caractérisé par une diminution très sensible d'intensité entre 4 850 et 5100 Å et nous a semblé de ce fait pouvoir être attribué à l'intervention de deux effets distincts, correspondant :

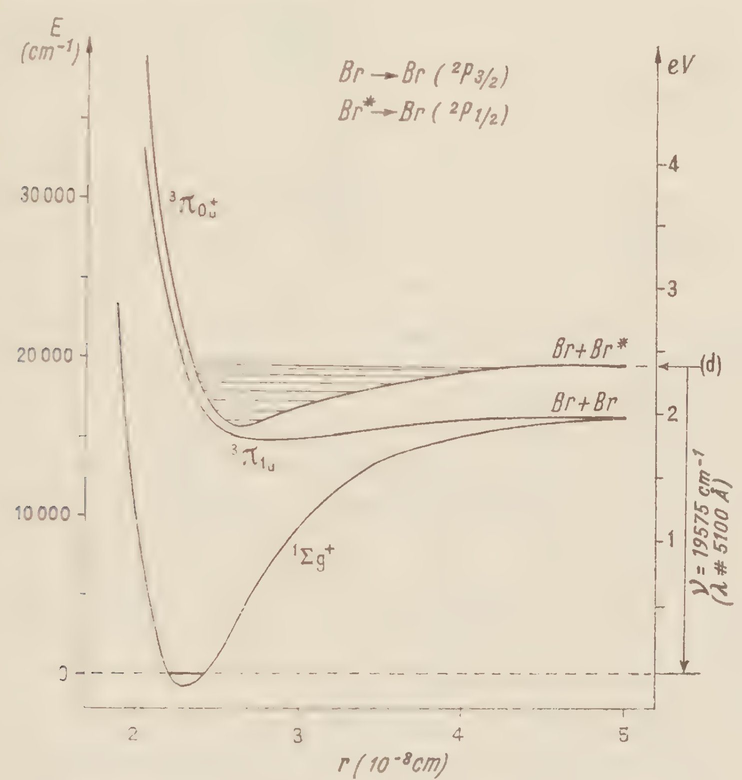
l'un à un fond continu (*a*), intense au-dessus de 5100 Å environ (au voisinage de la limite supérieure de sensibilité de la plaque quelques bandes très serrées peuvent y être observées) mais beaucoup plus faible au-dessous de cette longueur d'onde;

l'autre à un fond continu (*b*) limité entre 3 900 et 4 850 Å environ avec un maximum voisin de 4 550 Å.

En plus de ces émissions d'apparence continue, on remarque également dans le spectre une émission intense du doublet du sodium vers 5 890 Å. Les bandes de OH apparaissent avec une intensité relative très faible.

OBSERVATIONS COMPLÉMENTAIRES. — Nous avons également enregistré, le passage de l'onde de choc dans les gaz expérimentaux suivants :

(1) *Brome pur :* seule, la partie intense du fond continu (*a*) située au-dessus de 5100 Å est observée.



Courbes d'énergie potentielle de la molécule Br_2

Schéma 1.

(2) *Mélanges de brome et d'oxygène* (Br_2 + 1/2, 1, 2, O_2) : l'émission liée au brome pur demeure; le fond continu (*b*) n'apparaît qu'avec une intensité extrêmement faible.

(3) *Mélange gazeux X maintenu* 5 mn *dans la chambre basse pression avant le choc :* on observe une diminution importante de l'émission du fond continu (*b*) par rapport au fond continu (*a*).

En se référant à l'émission du doublet du sodium, il semble que la température atteinte dans les expériences (1) et (2) soit inférieure à celle de l'expérience (3) et en particulier à celle de l'expérience réalisée sur X naissant.

IDENTIFICATION DES FONDS CONTINUS. — Les expériences complémentaires, confirment le fait que deux espèces distinctes participent aux émissions continues observées avec X naissant.

Fond continu (*a*). — L'expérience (1) montre que seul le brome pur est à l'origine de sa partie la plus intense, localisée à partir et au-delà de 5100 Å; ce domaine spectral est celui où se situeraient normalement les bandes des deux systèmes du brome émettant dans cette région, le système $^3\Pi_{0_u^+} \to {}^1\Sigma_g^+$ principalement (²). Ce système (schéma 1), est caractérisé par un resserrement des bandes au fur et à mesure qu'on s'approche, par longueurs d'onde décroissantes, de 5100 Å, limite inférieure de convergence; en dessous de cette limite l'émission devient continue par suite de l'intervention d'un état supérieur non quantifié (énergie vibrationnelle supérieure à celle du niveau de dissociation *d*).

Cette structure correspond particulièrement bien à celle observée pour le fond continu (*a*); il semble donc logique d'attribuer — la partie intense de ce fond continu aux bandes $^3\Pi_{0_u^+} \to {}^1\Sigma_g^+$ de Br_2 qui apparaîtraient ainsi à cause de la faible dispersion du spectrographe, du resserrement normal des bandes et d'un effet généralement observé et probablement thermique de diffusion des structures de bandes dans les spectres d'onde de choc — la partie la plus faible, située à des $\lambda < 5100$ Å, à l'émission continue rattachée à la même transition.

Fond continu (*b*). — Le brome ne peut cette fois en être rendu seul responsable. On remarque en outre qu'il se localise approximativement entre 3 900 et 4 850 Å, c'est-à-dire dans le domaine d'émission des bandes de BrO signalées par Vaidya [3], Coleman et Gaydon [4] avec un maximum voisin de 4 550 Å qui correspondrait assez bien aux bandes les plus intenses de ce système. Il nous semble donc possible d'en rendre responsable ce radical BrO, qui donnerait naissance à une émission apparemment continue pour les mêmes raisons que Br_2.

Nature de X naissant. — Les modifications spectrales et de température de réaction observées lorsqu'on compare entre elles les données des expériences complémentaires (2) et (3) et de celle réalisée avec X naissant mettent clairement en évidence que ce dernier mélange gazeux n'est pas composé uniquement de brome et d'oxygène avec éventuellement quelques traces de vapeur d'eau mais qu'il renferme au contraire sous une certaine concentration, un composé à formation endothermique. Il vient alors logiquement à l'esprit d'assimiler ce composé à un oxyde de brome BrO_2, BrO_3 ou Br_2O ou plus probablement encore à un mélange complexe de ces composés de composition très instable.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(¹) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 399-400.

(²) *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Supplement II, Part I, p. 778, Longmans Green and Co, London.

(³) W. M. Vaidya, *Ind. Acad. Sc. Proc.*, 7 A, 1938, p. 321.

(⁴) E. H. Coleman et A. G. Gaydon, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 166.

(*Faculté des Sciences de Reims* et *Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay,* 12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la mesure de résistances électriques très élevées à l'aide de chambres d'ionisation utilisées comme sources de courant.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Robert Lacoste**, **Jean Lagasse** et **Albert Larribe**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La résistance interne de la chambre atteint 10^{18} Ω (pression : 2 cm de mercure) si l'on place un diaphragme sur l'électrode porte-source : la limite supérieure des résistances mesurables est ainsi portée à 10^{17} Ω. L'emploi d'une grille-écran conduit à une amélioration analogue.

Nous avons montré (1), (2), qu'une chambre d'ionisation portant une source radioactive sur l'une de ses électrodes, et utilisée comme source de courant (*fig.* 1) permet de mesurer des résistances électriques atteignant quelque 10^{14} Ω.

La mesure d'une résistance R n'est possible que si elle est nettement inférieure à la résistance interne ρ de la chambre égale à $\Delta V/\Delta i$, ΔV et Δi étant les variations correspondantes de la tension V et de l'intensité i du courant d'ionisation, dans la région utile, c'est-à-dire le palier de la caractéristique (3). Nous avons donc eu pour but de réaliser des chambres de résistances internes aussi élevées que possible, avec des remplissages d'air, qui conduisent aux résultats les meilleurs.

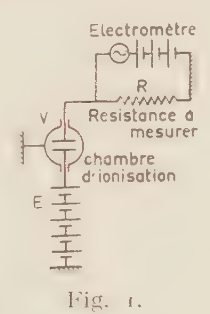


Fig. 1.

Chambre a électrodes planes parallèles. — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, ρ est de l'ordre de 5.10^{14} Ω sous la pression atmosphérique, ce qui permet de mesurer $R \leq 10^{13}$ Ω (1). Les meilleurs résultats correspondent à une pression p de 2 cm de mercure : ρ est alors de 2.10^{16} Ω et l'on peut mesurer des résistances de 10^{14} Ω (2).

Chambre a électrodes shpériques. — Les électrodes sont deux sphères concentriques; l'électrode interne est recouverte d'une couche mince d'uranium. L'amélioration est faible : ρ va de 10^{15} Ω pour la pression atmosphérique à 8.10^{16} Ω pour $p = 2$ cm de mercure.

Électrodes planes et diaphragme. — L'une des électrodes est recouverte d'un dépôt très mince de bioxyde d'uranium. L'expérience montre que, pour une valeur donnée de p, ρ est d'autant plus grande que le courant d'ioni-

sation i est plus faible, à condition que les fluctuations de i soient éliminées par l'emploi d'un circuit associé de constante de temps suffisamment élevée.

Nous avons placé sur l'électrode porte-source des diaphragmes limitant

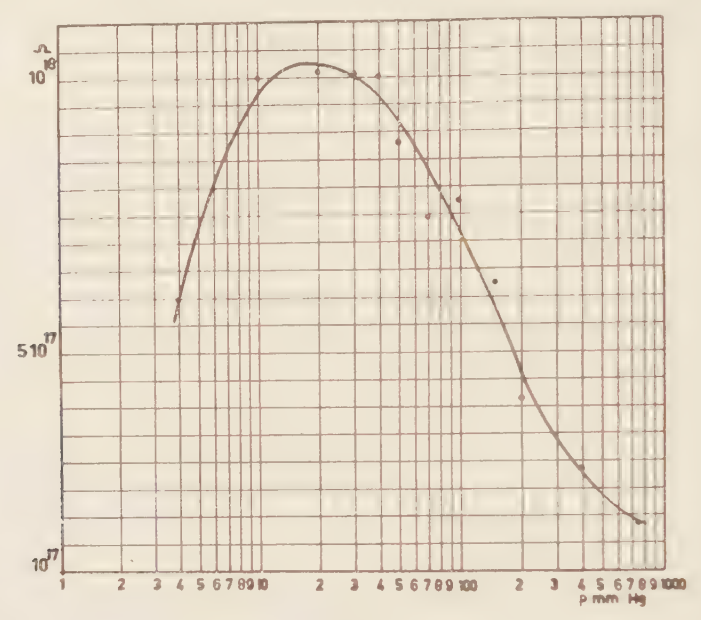


Fig. 2.

la partie utile de la source à leur ouverture de diamètre Ø. Pour une distance de 4 cm entre les électrodes, V = 1 000 V et p = 1 atm, les résultats sont les suivants :

	Sans diaphragme (Ø = 70 mm).	Ø = 40,4 mm.	Ø = 22,1 mm.	Ø = 12,8 mm.	Ø = 7 mm.
i(A)........	$1,93.10^{-11}$	$6,03.10^{-12}$	$2,15.10^{-12}$	$5,5.10^{-13}$	1,16.10 [illegible]
ρ (ohms).....	$5,50.10^{14}$	$6,70.10^{15}$	$1,50.10^{16}$	$3,7.10^{16}$	$1,10.10^{17}$

La variation de ρ en fonction de p est donnée sur la figure 2, pour un diaphragme de 7 mm de diamètre. Pour p = 2 cm de mercure, ρ atteint 10^{18} Ω : des résistances de 10^{17} Ω sont alors mesurables à 10 % près.

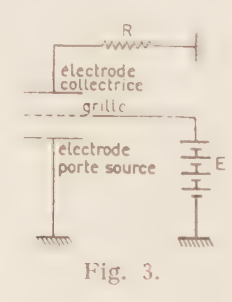


Fig. 3.

CHAMBRE A GRILLE-ÉCRAN (*fig.* 3). — Un second moyen pour diminuer i consiste à intercaler entre les deux électrodes une grille portée à la haute tension : seuls les ions créés entre la grille et l'électrode collectrice participent

au courant d'ionisation. En modifiant la distance d de la grille à l'électrode porte-source, on fait varier i de façon continue. La figure 4 donne la variation de i en fonction de d, pour $p = 1$ atmosphère. Pour $d = 3$ cm, le rayonnement α est presque totalement absorbé avant d'avoir atteint la grille.

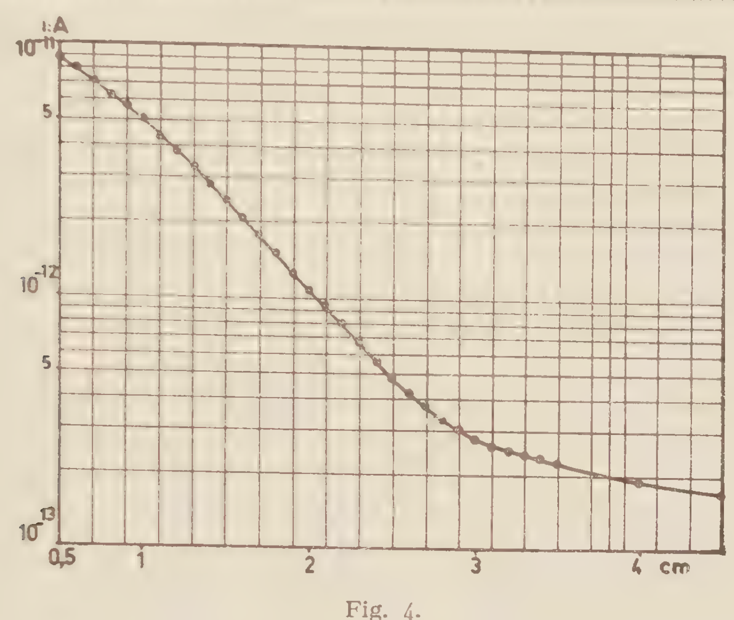


Fig. 4.

Conclusion. — La limite des résistances mesurables à laquelle nous sommes parvenus est de $10^{17}\ \Omega$ environ, pour $p = 2$ cm de mercure. Cependant, pour simplifier l'emploi pratique de la méthode, il est avantageux d'utiliser l'air sous la pression atmosphérique. Nous avons obtenu un résultat analogue à celui indiqué plus haut en combinant l'emploi d'un diaphragme et d'une grille-écran.

(*) Séance du 9 octobre 1961.

(1) D. Blanc, E. Fort, R. Lacoste et J. Lagasse, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2984.

(2) D. Blanc, E. Fort, R. Lacoste et J. Lagasse, *J. Phys. Rad.*, 21 A, 1960, p. 52.

(3) D. Blanc, *Détecteurs de particules. Compteurs et scintillateurs*, Masson, Paris, 1959.

(*Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences, Toulouse* et *Laboratoire de Génie électrique de l'E.N.S.E.E.H.T.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de l'oxygène à la rotation magnétique de quelques phosphates et chlorophosphates.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Labarre**, MM. **Robert Wolf** et **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

La contribution $[\rho]\left(\geq PO\right) - [\rho]\left(\geq P\right)$ de l'oxygène lié au phosphore à la rotation magnétique moléculaire de phosphates et chlorophosphates est fortement négative : comprise entre — 210 et — 222 μrad pour tous les composés non aryliques, elle prend pour les dérivés mono, di et triaryliques, les valeurs de — 253, — 298 et — 380 μrad.

La comparaison des rotations magnétiques moléculaires d'esters phosphoreux $(RO)_3P$ avec les thioesters phosphoriques $(RO)_3PS$ correspondants nous a permis récemment d'attribuer une contribution fortement positive à l'atome de soufre [1]. En outre, cette contribution varie de manière très importante selon la nature des atomes d'halogènes ou des groupements alcoxy et aryloxy fixés sur l'atome de phosphore (de + 30 à + 174 μrad).

Cette dernière constatation nous a incité à étendre les recherches que l'un d'entre nous avait effectuées antérieurement [2] sur la contribution de l'atome d'oxygène qui différencie un ester phosphoreux $(RO)_3P$ de l'ester phosphorique $(RO)_3PO$. En effet, si celle-ci est apparue comme fortement négative (∼ — 200 μrad), le nombre et la variété des composés étudiés n'avaient pas permis de déterminer l'influence sur cette contribution de la nature des atomes ou groupements liés au phosphore.

Nous avons donc préparé les esters phosphoriques correspondant aux esters phosphoreux dont les constantes ont été récemment publiées [1].

Il nous a été ainsi possible de comparer des couples d'esters dont la différence de rotations magnétiques moléculaires représente la contribution globale de l'atome d'oxygène, contribution qui comprend l'effet de toutes les éventuelles perturbations qui pourraient accompagner la fixation de celui-ci sur la molécule de l'ester phosphoreux.

Les modes de préparation que nous avons adoptés sont basés sur l'action de $POCl_3$ en proportions convenables sur les alcools ou phénols correspondants [3].

En général, les constantes physiques ont été mesurées à 20° et ont permis l'identification des produits déjà connus. Dans le cas où indice et densité font défaut dans la littérature ou pour des produits nouveaux, nous avons effectué le dosage du phosphore à l'état de phosphomolybdate [1] :

N° du composé...	10.	12.	18.	24.	26.
P % calculé............	13,77	[illegible]	10,44	9,49	8,41
P % trouvé............	13,80	17,81	10,30	9,61	8,55

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans le tableau I. Les rotations magnétiques moléculaires ont été déterminées dans les conditions expérimentales habituelles du laboratoire (4), à la température de 20° (sauf indication spéciale) et pour la radiation $\lambda = 0{,}578\ \mu$. Toutes les constantes magnétooptiques indiquées sont exprimées en microradians et sont rapportées à la valeur 4,482 μrad de la constante de Verdet de l'eau pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et $t = 20°$.

La quantité

$$\Delta[\rho]_M = [\rho]\left(\gt PO\right) - [\rho]\left(\gt P\right)$$

qui figure dans l'avant-dernière colonne du tableau représente la contribution globale de l'atome d'oxygène au sens que nous avons défini plus haut.

TABLEAU I.

Composés.	d_4^{20}. Mes.	d_4^{20}. Litt.	n_D^{20}. Mes.	n_D^{20}. Litt.	$[\rho]_M$.	$\Delta[\rho]_M$.	$[\Omega]_M$.
PCl_3	1,5750	1,5774 (1)	1,5122	1,5126 (1)	787	—222	555
$POCl_3$	1,6760	1,675	1,4603	$1{,}460^{25}$	565		435
$(C_2H_5O)PCl_2$	1,2812	1,2857 (3)	1,4650	1,4717 (3)	804	—218	617
$(C_2H_5O)POCl_2$	1,3842	1,3855 (5)	1,4346	1,4348 (5)	586		459
$(C_4H_9O)PCl_2$	1,1790	$1{,}1801^{16}$ (3)	1,4660	1,4608 (3)	955	—221	732
$(C_4H_9O)POCl_2$	1,2598	$1{,}2560^{25}$ (3)	1,4407	$1{,}4453^{11}$ (3)	734		520
$(C_6H_5O)PCl_2$	1,3555	1,3543 (3)	1,5603	1,5588 (1)	1 431	—257	1 022
$(C_6H_5O)POCl_2$	1,4164	1,4160 (6)	1,5237	1,5231 (6)	1 174		862
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)PCl_2$	1,3076	–	1,557	–	1 483	—249	1 062
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)POCl_2$	1,3598	1,3599 (6)	1,5182	1,5209 (6)	1 234		910
$(C_2H_5O)_2PCl$	1,0703	1,0746 (1)	1,4342	1,4350 (1)	826	—211	648
$(C_2H_5O)_2POCl$	1,1903	–	1,4168	1,4167 (7)	615		488
$(C_4H_9O)_2PCl$	1,0106	$1{,}014^{15}$ (3)	1,4450	1,4455 (3)	1 113	—210	866
$(C_4H_9O)_2POCl$	1,0766	1,0772 (6)	1,4304	1,4306 (6)	903		710
$(C_6H_5O)_2PCl$	1,2455	$1{,}2471_0^{20}$ (1)	1,5792	$1{,}5789^{23}$ (1)	2 113	—312	1 487
$(C_6H_5O)_2POCl$	1,3001	1,2960 (3)	1,5503	–	1 801		1 299
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2PCl$	1,1852	–	1,5662	–	2 222	—284	1 578
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2POCl$	1,2370	–	1,5411	–	1 938		1 404
$(C_2H_5O)_3P$	0,9601	0,9663 (1)	1,4128	1,4126 (1)	844	—221	672
$(C_2H_5O)_3PO$	1,0693	1,0695 (3)	1,4052	1,4053 (3)	623		499
$(C_4H_9O)_3P$	0,9164	0,9174 (1)	1,4290	1,4320 (1)	1 271	—213	1 001
$(C_4H_9O)_3PO$	0,9768	0,9766 (3)	1,4243	1,4247 (3)	1 058		835
$(C_6H_5O)_3P$	$1{,}1745^{35}$	$1{,}188^{20}$ (1)	1,5898	1,5912 (1)	2 814	—370	1 964
$(C_6H_5O)_3PO$	$1{,}1988^{62}$	–	solide		2 444		–
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3P$	1,1287	1,128 (1)	1,5751	1,5750 (1)	2 998	—390	2 117
$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PO$	$1{,}1219^{92}$	–	solide		2 608		–

Comme on peut le voir à l'examen de ce tableau, il se confirme que la contribution globale de l'oxygène est, dans tous les cas, négative. Comme dans le cas du soufre, cette contribution varie de façon significative dans les différents cas étudiés. Mais alors qu'il était difficile de

trouver une relation simple entre contribution du soufre et nature des atomes ou groupements liés au phosphore, il apparaît ici deux faits intéressants :

1° Pour tous les phosphates et chlorophosphates alcoyliques ainsi que pour $POCl_3$, la contribution globale de l'oxygène s'avère sensiblement constante (de — 210 à — 222 μrad).

2° Pour les esters aryliques, cette contribution négative est, en valeur absolue, plus forte que précédemment. En outre, $\Delta[\rho]_M$ augmente de façon importante quand s'accroît le nombre de substituants aryloxy dans la molécule, comme le montre la suite ci-dessous :

	$(Cl)(Cl)(Cl)PO$	$(Cl)(Cl)(ArO)PO$	$(Cl)(ArO)(ArO)PO$	$(ArO)(ArO)(ArO)PO$
$\Delta[\rho]_M =$	-222,	-253,	-298 et	-380 μrad.

Ces constatations rejoignent celles de Kabachnik et Mastryukova ([8]), Tolkmith ([6]), Sayre ([9]) et Gillis ([10]) qui, dans le domaine de la réfraction moléculaire, ont observé que l'introduction du soufre se traduit par une contribution positive irrégulière, alors que celle de l'oxygène apparaît constamment négative.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M.-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.

(2) D. VOIGT, *Ann. Chim.*, 12, n° 1, 1959, p. [illegible].

(3) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1re éd., 1950.

(4) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

(5) L. Z. SOBOROVSKII, YU. M. ZINOV'EV et M. A. ENGLIN, *Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 73, 1950, p. 333.

(6) H. TOLKMITH, *Ann. New-York Acad. Sc.*, 79, art. 7, p. 187.

(7) G. M. STEINBERG, *J. org. Chem.*, 15, 1950, p. 637.

(8) M. I. KABACHNIK et T. A. MASTRYUKOVA, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1952, p. 727 et 1954, p. 436.

(9) R. SAYRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.

(10) R. G. GILLIS, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 10, n° 1, 1960, p. 21.

(*Faculté des Sciences*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Traduction magnétooptique de la conjugaison en série aliphatique.* Note (*) de MM. **Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, présentée par M. Paul Pascal.

Après avoir évalué les modules de rotation magnétique des liaisons éthylénique et acétylénique [(1) à (3)], nous avons été à même de montrer que ceux-ci se retrouvent sans altération dans les composés polyfonctionnels *non conjugués* de la série aliphatique (4), (5).

Nous nous sommes alors proposé de rechercher s'il en va de même dans les composés conjugués, ou si la conjugaison se traduit par un effet magnétooptique particulier. Quatre résultats expérimentaux publiés par Perkin (6) et par Foehr et Fenske (7) constituaient d'ailleurs un indice permettant de supposer que la seconde hypothèse était la bonne.

Nous avons donc préparé et étudié une trentaine de composés conjugués appartenant aux familles des diènes, des énynes, des diynes, des allènes, des vinylallènes et enfin des polyénynes.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I [les résultats correspondant aux références (6) et (7) y figurent également, accompagnés d'un astérisque]. Nous avons rapproché dans chaque cas pour $\lambda = 0{,}578\ \mu$ et $t = 20^{\circ}$, la valeur expérimentale (A) de la rotation magnétique moléculaire de celle (B) qu'on peut calculer *en faisant abstraction de la conjugaison.* Toutes nos valeurs sont exprimées en microradians et rapportées à la constante de Verdet 4,482 μrad de l'eau pour $\lambda = 0{,}546\ \mu$ et $t = 20^{\circ}$.

L'examen du tableau I conduit aux conclusions suivantes :

1° *La présence d'un système conjugué dans une molécule de la série aliphatique se traduit dans tous les cas par une exaltation importante du pouvoir rotatoire magnétique.* Ceci est à rapprocher de ce qu'on observe pour la réfraction (8) et l'aimantation moléculaires (9); mais le phénomène magnétooptique est particulièrement significatif puisque l'exaltation peut atteindre jusqu'à 30 % de la valeur théorique de la rotation magnétique moléculaire.

2° *Cette exaltation varie peu à l'intérieur d'une même famille, mais son ordre de grandeur dépend directement de la nature du système conjugué envisagé :* par ordre d'exaltation croissante, les composés que nous avons étudiés se classent de la manière suivante : énynes, diynes, diyne-3.5 ène-1, vinylallènes, diènes, diène-1.3 yne-5 et enfin triène-1.3.5.

De manière plus précise, on peut faire les constatations suivantes :

a. Dans le groupe des diènes linéaires (composés n°s 1 à 6) et dans celui des composés diyniques (n°s 15 à 18), la différence entre les rotations moléculaires mesurées et calculées s'avère presque constante et égale respectivement à + 119 et + 77 μrad.

b. Ce résultat s'étend pratiquement aux diènes ramifiés (n°s 7 à 11) [pour lesquels l'influence des ramifications a été évaluée comme dans le

TABLEAU I.

N°	Formule.	E (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	(A).	(B).	(A)- (µ
1.	$CH_2=CH-CH=CH_2$	–	–	–	570 (7)*	453	+
2.	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	43 /761	0,6830	1,4279	632	514	+
3.	$CH_2=CH-CH=CH-C_2H_5$	73,5/742	0,7144	1,4384	716	599	+
4.	$CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$	81,5/748	0,7108	1,4384	695	575	+
5.	$CH_3-CH=CH-CH=CH-C_2H_5$	106 /748	0,7325	1,4485	779	660	+
6.	$CH_3-CH=CH-CH=CH-C_3H_7$	130 /751	0,7471	1,4503	853	733	+
	MOYENNE						+
7.	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	–	–	–	632 (7)*	514	+
8.	$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	71 /752	0,7300	1,4376	695	(575) (587)	(+ (+
9.	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH=CH_2$	–	–	–	705 (7)*	576	–
10.	$(CH_3)_2C=CH-CH=CH_2$	74 /760	0,7150	1,4473	700	576	–
11.	$(CH_3)_2C=CH-CH=CH-CH_3$	98 /755	0,7189	1,4262	762	637	–
	MOYENNE GÉNÉRALE (n°s 1 à 11)						–
12.	$CH_3-CH=C(CH_3)-C\equiv CH$	69 /760	0,7401	1,4314	633	560	–
13.	$CH_3-CH=C(CH_3)-C\equiv C-CHOH-C_3H_7$	115 /20	0,8813	1,4687	919	867	–
14.	$C_4H_9-C\equiv C-C(CH_3)=CH-CH_3$	67 /15	0,7927	1,4489	916	852	–
	MOYENNE						–
15.	$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv CH$	54 /135	0,7821	1,4732	641	566	–
16.	$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv CH$	50 /47	0,8160	1,4735	791	712	–
17.	$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv C-COH(CH_3)_2$	72 /0,6	0,8700	1,4952	898	823	–
18.	$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv C-COH(CH_3)_2$	86 /0,6	0,8973	1,4981	1047	969	–
	MOYENNE						–
19.	$C_4H_9-C\equiv C-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$	104 /13	0,8244	1,5135	1080	982	–
20.	$CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$	85 /760	0,7714	1,5055	786	645	–
21.	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	–	–	–	873 (6)*	662	–
22.	$C_3H_7-CH=C=CH_2$	75 /760	0,7162	1,4277	572	560	–
23.	$C_4H_9-CH=C=CH_2$	103 /755	0,7290	1,4334	643	633	–
24.	$C_6H_{13}-CH=C=CH_2$	57 /22	0,7580	1,4434	791	779	–
25.	$CH_2=CH-CH=C=CH_2$	47,5/748	0,7174	1,4689	664	549	–
26.	$C_2H_5-CHOH-CH=C=CH-CH=CH-CH_3$	71 /0,9	0,8918	1,5109	965	844	–
27.	$C_2H_5-COH(CH_3)-CH=C=CH-CH=CH_2$	69 /2,5	0,8855	1,5504	985	872	–
28.	$CH_3-COH(CH_3)-CH=C=CH-CH=CH_2$	60 /3	0,8825	1,4965	935	806	–
	MOYENNE						–

cas des alcènes (4)]; une légère incertitude subsiste cependant en ce qui concerne le carbure n° 8 dont la molécule renferme deux méthyles en α, étant donné que déjà l'alcane isologue de celui-ci présente une rotation anormale.

En calculant la rotation moléculaire du n° 8 par la méthode habituelle, on trouve (B) = 575 grad, tandis que si nous donnons aux liaisons α de ce composé la valeur qu'elles présentent dans le diméthyl 2.3 butane, on trouve (B) = 587 grad. Nous avons laissé de côté ce carbure au moment de l'évaluation de la moyenne générale de l'exaltation observée, bien que celle-ci ne risque pas de s'en trouver très affectée.

Quoi qu'il en soit, on peut adopter pour *l'ensemble* des diènes une valeur de l'exaltation égale en moyenne à + 121 μrad.

c. Le nombre limité des énynes (n°s 12 à 14), polyènes (n° 21) et polyénynes (n°s 19 et 20) étudiés ne permet pas de formuler une conclusion générale. On peut remarquer toutefois que les énynes ont un incrément moyen d'exaltation inférieur à la fois à celui des diènes et des diynes.

d. Dans le cas des allènes (n°s 22 à 24), tout se passe comme si la contribution de leurs électrons π pouvait être considérée comme la somme de celles d'un doublet π éthylénique et d'un doublet π acétylénique. En effet, les valeurs théoriques de la rotation moléculaire étant calculées dans cette hypothèse, on voit que les valeurs expérimentales n'en diffèrent que de + 10 μrad environ.

Dans les composés de la famille du vinylallène (n°s 25 à 28), la contribution du groupement allényle a été évaluée de la même manière : dans ces conditions, les effets de la conjugaison entre ce groupement et la double liaison isolée paraissent être du même ordre de grandeur que dans le cas des diènes conjugués.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1890.
(2) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2045.
(3) F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2178.
(4) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
(5) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 675.
(6) W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 91, 1907, p. 806.
(7) E. G. FOEHR et M. R. FENSKE, *Indust. Engin. Chem.*, 41, 1949, p. 1956.
(8) Y. K. SYRKIN et M. E. DYATKINA, *Structure of molecules and the chemical bond*, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1950, p. 202.
(9) J. HOARAU, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 554.

(*Laboratoires de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la cohérence entre quelques données calorimétriques et certains éléments du diagramme de phase* Al-Zn. Note (*) de Mme **Françoise Frignet** et M. **Raoul Hagège**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous disposons pour cette étude du diagramme [1] reproduit sur la figure 1, et de mesures d'enthalpie de mélange [2]. Nous cherchons à calculer l'enthalpie de mélange, globale ou partielle, de solutions correspondant à des points remarquables du diagramme : A, B, E, pour lesquels l'expérimentation est difficile. Nous pourrons préciser ensuite la forme de la branche DT_2 du solidus.

Nous désignerons par x le titre en atome de zinc, et par des lettres affectées de l'exposant prime les grandeurs relatives aux solides.

Détermination de la chaleur de mélange molaire intégrale ΔH_A *de la solution* A ($x = 0{,}666$, $T = 655$). — L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'aluminium est donnée [2] indépendante de la température dans le domaine à deux phases (Al) + (Zn) entre 275 et 382°C, et égale à 2 045 cal. Pour la température 382°C, pour laquelle nous confondrons les données avec celles obtenues expérimentalement à 380°C, on obtient pour la quantité cherchée la valeur $\Delta H_A = 750$ cal/mole. Cette valeur impose à la courbe $\Delta H(x)$ une décroissance rapide et une courbure très grande à partir de la valeur $\Delta H(0{,}62) = 832$ [2], pour se raccorder tangentiellement à la droite représentant les variations de ΔH dans le domaine (Al) + (Zn). Nous avons cherché si la forme du diagramme de phase au point A confirmait ou infirmait ce résultat.

Le rapport des pentes des tangentes aux courbes d'équilibre aboutissant en A vérifie la relation [3]

$$(1)\quad \frac{a''(x_D - x_A)}{a'(x_E - x_A)} = \frac{(1 - x_D)\left[(h'_{Al} - h'^0_{Al})_A - (h'_{Al} - h'^0_{Al})_D\right] + x_D\left[(h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A - (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_D\right]}{(1 - x_E)\left[(h_{Al} - h^0_{Al})_E + L_{Al} - (h'_{Al} - h'^0_{Al})_A\right] + x_E\left[(h_{Zn} - h^0_{Zn})_E + L_{Zn} - (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A\right]} = \frac{\Lambda_{AD}}{\Lambda_{AE}}.$$

soit m la valeur du premier membre; nous pouvons la déduire directement du graphique, et calculer le second membre avec les valeurs numériques suivantes [2] :

$x_D = 0{,}975$ $\quad (h'_{Al} - h'^0_{Al})_D = 5\,755$, $\quad {}^*(h_{Al} - h^0_{Al})_E = 1380$, $\quad L_{Al} = 2\,580$ cal/mol ;
$x_E = 0{,}887$ $\quad (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_D = 0$, $\quad {}^*(h_{Zn} - h^0_{Zn})_E = 20$, $\quad L_{Zn} = 1\,740$ cal/mol.
$(h'_{Al} - h'^0_{Al A}) = 2\,045$, $\quad (h'_{Zn} - h'^0_{Zn})_A = 98$.

Les valeurs précédées d'un astérisque (*) proviennent de l'application d'un modèle strictement régulier à la solution liquide. Il vient $m = 0{,}111$, ce qui entraîne un rapport de pentes de 0,08, valeur qui ne concorde absolument pas avec la forme du diagramme.

En effet, la branche BA est pratiquement rectiligne et l'on peut estimer sa pente à 1480 à 2.10^{-2} près. Le solidus aboutissant en A est connu [1] à ± 3°C. En utilisant le dernier point expérimental, obtenu au titre 0,60, l'imprécision de température conduit à une variation de pente de l'ordre de ± 50. Nous avons pris la pente 600 en accord avec différents diagrammes. Le titre x_E est connu avec certitude, $x_A = 0{,}666$ et $x_B = 0{,}975$ sont des valeurs moyennes à 10^{-3} près.

On peut donc, d'après le diagramme, estimer $0{,}51 < m < 0{,}63$, ce qui n'est pas compatible avec la valeur 0,08, et nous amène à suspecter la valeur 2 045 cal donnée pour l'enthalpie partielle molaire de mélange d'aluminium dans le domaine (Al) + (Zn). Nous allons en chercher une autre en utilisant le diagramme de phase.

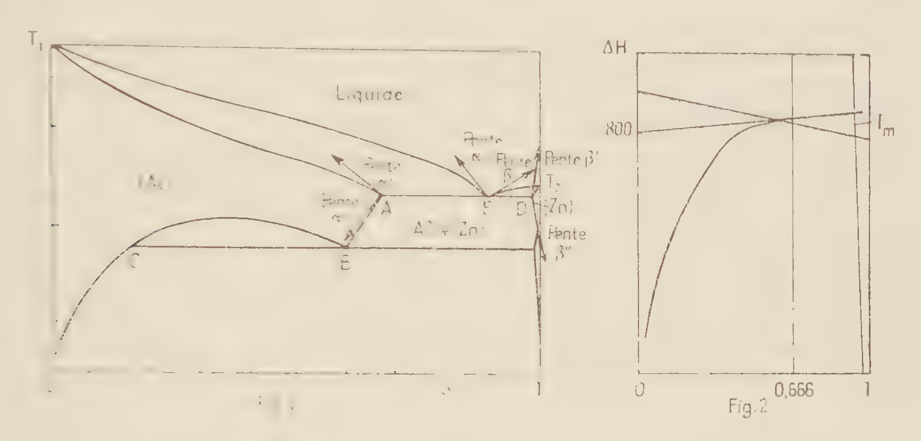


Fig. 2

Prenant pour inconnues $X = (h'_{Al} - h'^{0}_{Al})_A$ et $Y = (h'_{Zn} - h'^{0}_{Zn})_A$, la relation (1) s'écrit :

$$(2) \qquad (0{,}025 + 0{,}113\,m)\,X + (0{,}975 + 0{,}887)\,Y = 144 + 2010\,m$$

qui représente, pour une valeur donnée de m, un faisceau de droites passant par un point fixe I_m.

Le problème revient, pour obtenir les valeurs X et Y convenables, à mener, de I_m, une tangente à la courbe $\Delta H(x)$, telle que le point de contact ait lieu au titre $x = 0{,}666$.

Lorsqu'on tient compte de l'erreur sur m, I_m se déplace sur une droite presque verticale, entre les ordonnées 780 et 870. Connaissant le dernier point de la courbe $\Delta H(0{,}62) = 832$, nous obtenons pour $\Delta H(0{,}666)$ les valeurs limites $825 < \Delta H(0{,}666) < 834$ (*fig.* 2). Nous adopterons les valeurs moyennes $\Delta H_A = 831$, soit $X = 850$, $Y = 825$.

Détermination de l'enthalpie partielle molaire de mélange d'aluminium dans le domaine (Al) + (Zn). — Calculons la valeur de $(h_{Al}^{(Al)+(Zn)} - h'^{0}_{Al}) = W$. Supposant exacte la valeur 3 710 cal, obtenue [2] pour la quantité $(h_{Al}^{(Zn)} - h_{Al}^{(Al)+(Zn)})$ en étudiant les variations de $R \log N_{Al}$ *vs* (1/T) le long de DF, on peut écrire :

$$\Delta H(0{,}975) = 0{,}025\,(3710 + W) \qquad \text{et} \qquad \Delta H(0{,}666) = 63{,}2 + 0{,}334\,W,$$

soit $2\,280 < W < 2\,310$, supérieure de plus de 10 % à la valeur 2 045. Nous nous proposons d'essayer de confirmer cet intervalle par une manipulation à l'aide d'un microcalorimètre Calvet. En effet, si nous supposons toujours la quantité constante dans le domaine (Al) + (Zn) entre 275 et 382°C, l'enthalpie intégrale molaire de mélange au point B, quantité que nous pouvons atteindre expérimentalement, devrait, d'après le diagramme enthalpique, avoir une valeur ΔH_B telle que $955 < \Delta H_B < 970$ cal/mole alors qu'avec les données précédentes on devrait trouver 870 cal/mole.

Chaleurs partielles molaires de mélange au point B ($x = 0{,}594$, $T = 548$). — Pour $T = 548°K$ le diagramme enthalpique est formé d'un segment de courbe et trois segments de droite. Il y a un point anguleux au titre 0,594 en raison de l'intersection des deux droites relatives aux deux régions successives à deux phases. La courbe $\Delta H(x)$ n'y admet plus de tangente, mais on peut calculer les enthalpies partielles molaires de mélange par une méthode analogue à celle du paragraphe précédent. On trouve $1560 < X' < 1645$, $460 < Y' < 530$ cal/mole.

Applications des résultats précédents à la solution eutectique E. — Cette étude va nous permettre de préciser la forme de la portion de solidus DT_2, qui, à notre connaissance n'a jamais été déterminée expérimentalement.

Étant donné la solution E, en équilibre thermique avec les solutions solides A et D, nous relions les pentes par la relation (3) (3)

$$(3)\qquad \frac{(1-x)_E(h_{Al}-h'_{Al})}{x_E(h_{Zn}-h'_{Zn})}\,\frac{\alpha}{\beta} = \frac{1+\dfrac{\beta''}{\beta'}\,\dfrac{\Lambda_{DA}x_D}{(x_A-x_D)(h_{Zn}-h'_{Zn})}}{1+\dfrac{\alpha''}{\alpha'}\,\dfrac{\Lambda_{AD}x_A}{(x_A-x_D)(h_{Al}-h'_{Al})}},$$

avec, pour les pentes, les notations indiquées sur la figure, et Λ_{DA} obtenu en échangeant les rôles de A et D dans Λ_{AD}. Nous obtenons $\beta''/\beta' = -0{,}049$. Toutes les autres quantités sont déjà connues, nous mesurons $\beta'' = 5880$, d'où $\beta' = 1{,}2.10^5$, pente de la tangente au solidus au point D, pour $T = 655°K$, qui apparaît ainsi devoir être presque verticale.

Cette forme est d'ailleurs confirmée par l'application au voisinage de T_2 de la loi de Raoult pour le cas des solutions solides non négligeables; en effet, on trouve ainsi que le solidus présente une tangente initiale moins inclinée que la sécante DT_2.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. V. RAYNOR, *Annotated equilibrium diagrams*, Ints. Metals, Series n° 1, 1944.

(2) HILLIARD, AVERBACH et COHEN, *Acta Metallurg.*, 2, 1954, p. 621.

(3) R. HAGEGE, *Thèse* (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la résistivité d'un conducteur par la méthode d'induction en courant continu : Application au contrôle de la pureté des métaux.* Note (*) de MM. **Pierre Margotin** et **Roger Durand**, transmise par M. Georges Chaudron.

On sait que la mesure de la résistivité des métaux, à basse température est une méthode à la fois sensible et pratique pour contrôler leur pureté. De nombreuses techniques ont été proposées ([1]) à ([6]). Pour les métaux non ferromagnétiques, la méthode inductive en courant continu ([7]) utilisée par Bean et al. est la plus intéressante car elle évite tout contact, tout effet de peau et permet un échantillonnage plus facile.

Tout conducteur soumis à un champ magnétique qu'on supprime brusquement, est le siège de courants de Foucault qui créent un champ magnétique tendant à s'opposer à la disparition du champ magnétique primaire. La théorie de Maxwell permet d'établir la loi de variation de l'intensité du champ magnétique dans le conducteur :

$$\frac{d\vec{B}}{dt} = \frac{10^9 \rho}{4\pi\mu} \nabla^2 \vec{B}$$

dans laquelle $\vec{B}$ est l'induction magnétique dans le métal, μ sa perméabilité magnétique et ρ sa résistivité.

Tableau I.

Comparaison des résistivités (en Ω-cm) déterminées par les méthodes d'amplification galvanométrique (C. E. C. M. de Vitry) et d'induction (présente Note) sur des échantillons transmis par le Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry.

Nature de l'échantillon.	Valeur des tables ρ(293° K).	Méthode par amplification galvanométrique. ρ(20° K).	ρ(20°K)/ρ(293°K).	Méthode d'induction. ρ(293° K).	ρ(20° K).	ρ(20° K)/ρ(293° K).
Aluminium raffiné, double électrolyse 99,995.....	$2,63.10^{-6}$	35.10^{-10}	1335.10^{-6}	$2,58.10^{-6}$	$33,0.10^{-10}$	1273.10^{-6}
Aluminium raffiné, double électrolyse, 99,996....	2,63 »	28 »	1064 »	2,58 »	28,3 »	1093 »
Aluminium (zone fondue) 99,9995.............	2,63 »	15 »	575 »	2,58 »	16,3 »	632 »
Cuivre OFHC, 99,98....	1,72 »	$1,47.10^{-8}$	850.10^{-5}	1,74 »	$1,54.10^{-8}$	870.10^{-5}

Le coefficient de diffusivité $10^9 \rho/4\pi\mu$ permet de déterminer la résistivité massique ρ en considérant un métal non ferromagnétique ($\mu \neq 1$) et de résistivité isotrope. Nous avons réalisé un montage simple dans lequel une petite bobine secondaire entoure l'échantillon, l'ensemble est placé dans un solénoïde primaire.

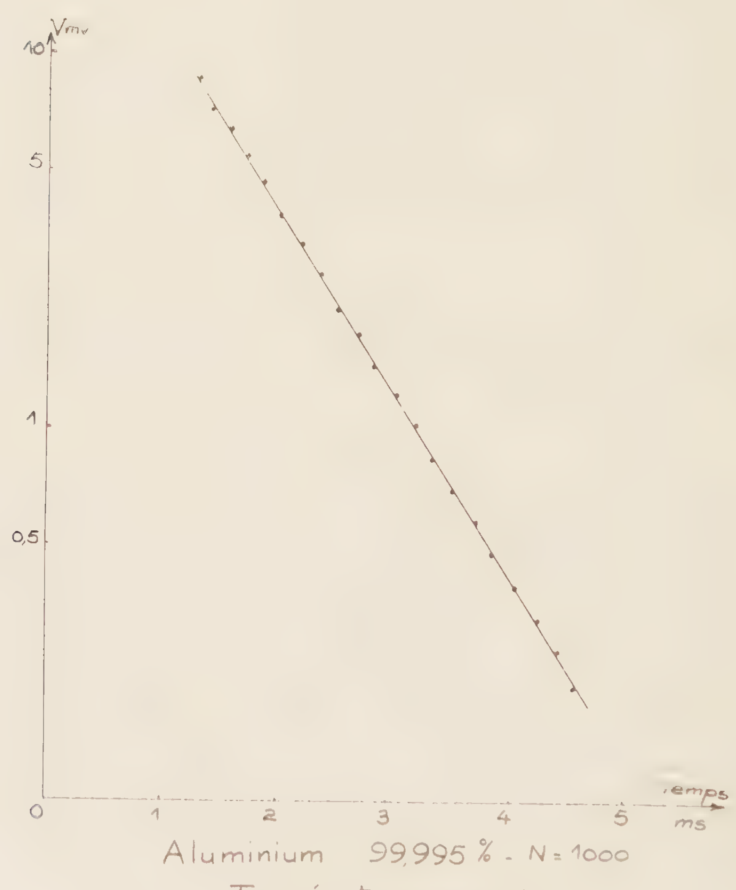
La chute du potentiel dans le circuit secondaire, étudiée sur oscilloscope, prend une allure générale exponentielle en fonction du temps et devient dans le cas d'échantillons de géométrie parfaitement définie une exponentielle simple. Après un temps égal au temps de relaxation τ, le voltage s'exprime :

— pour un échantillon de section circulaire par

$$V = 10 N \rho H_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \text{avec} \quad \tau = \frac{4\pi}{\lambda^2} \cdot 10^{-9} R^2 \frac{1}{\rho};$$

— pour un échantillon de section rectangulaire par

$$V = \frac{160}{\pi^3} \frac{a^2 + b^2}{ab} N \rho H_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \qquad \text{avec} \quad \tau = \frac{4}{\pi} \cdot 10^{-9} \frac{a^2 b^2}{a^2 + b^2} \frac{1}{\rho};$$



Aluminium 99,995 % - N = 1000

Température ambiante

λ est la racine de l'équation de Bessel d'ordre zéro; N, le nombre de spires du secondaire, le H_0, champ magnétique primaire.

Nous avons appliqué la méthode à des matériaux connus : aluminium (*fig.* 1) et cuivre; les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par la méthode classique d'amplification galvanométrique de MacDonald et Caron (tableau I).

La mesure de résistivité par induction en courant continu a été appliquée avec succès aux métaux suivants : molybdène, niobium, tantale, vanadium et chrome. Leur purification a pu être suivie, ainsi la résistivité du molybdène fritté est de 20.10^{-8} Ω-cm à 20,4°K, elle passe à $4,02.10^{-8}$ Ω-cm pour le même échantillon fondu et s'abaisse à $1,49.10^{-8}$ Ω-cm après fusion par bombardement électronique.

Cette méthode non destructive permet de déceler l'hétérogénéité d'un échantillon; elle trouve une application de choix dans la mesure de la résistivité le long d'un barreau de zone fondue.

L'influence de la nature des impuretés sur la résistivité à basse température est actuellement étudiée pour le molybdène, le niobium, le tantale, le vanadium et le chrome.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) MAC DONALD et MENDELSOHN, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 202, 1950, p. 103.

(2) M. CARON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1069; *Thèse*, Paris (*Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 328, 1955.

(3) F. MONTARIOL, *Coll. Inter. du C. N. R. S.*, Paris, 12-14 octobre 1959, XC, p. 45-77 (1960).

(4) G. J. VAN DEN BERG, *Institut Internat. du Froid*, Annexes 2, 1956, p. 31-37.

(5) V. B. ZERNOV et YU. V. SHARVIN, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 36, n° 4, 1959, p. 737-741.

(6) J. E. ZIMMERMAN, *Rev. Sc. Instr.*, 32, n° 4, 1961, p. 403-405.

(7) C. P. BEAN, R. W. DE BLOIS et L. B. NESBITT, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 12, 1959, p. 1976-1980.

(*Établissements Kuhlmann, Laboratoire Central de Recherches, 95, rue Danton, Levallois-Perret, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la précristallisation des solutions sursaturées de saccharose.* Note (*) de M. **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie sur papier permet de suivre l'évolution dans le temps des solutions sursaturées de saccharose par suite de la variation du coefficient de diffusion dans le papier.

Ce coefficient est donné par la relation $D = (a/\eta).(\gamma/d) + b$, où a et b, constantes pour un papier donné; γ, η et d, respectivement la tension superficielle, le coefficient de viscosité et la densité de la solution.

A. Nous avons préparé des solutions pouvant cristalliser d'une façon spontanée à la température ambiante. On dépose sur du papier, à intervalles réguliers, une goutte de la solution en cours d'évolution. On laisse la diffusion s'opérer pendant 1 h, on révèle en pulvérisant d'abord une solution de nitrate d'argent dans de l'acétone, puis une solution de soude dans de l'éthanol. 10 mn après la dernière pulvérisation, apparaissent deux taches concentriques de colorations différentes. La tache interne est constituée, de saccharose cristallisée, la tache externe est due à la solution qui a diffusé. Nous avons constaté avec toutes les solutions la même variation des diamètres des taches.

1° Les diamètres des taches internes restent constants puis augmentent brusquement et atteignent un maximum; ils diminuent, ensuite jusqu'à un minimum, puis reprennent une valeur constante, la valeur maximale de ces diamètres peut atteindre le triple de la valeur minimale et être le double de la valeur initiale (*fig.* 1, I).

2° Les diamètres des taches externes passent par un minimum, puis augmentent pour se fixer à une valeur constante (*fig.* 1, II).

3° Le rapport : diamètre de la tache externe/diamètre de la tache interne diminue avant la cristallisation, puis augmente au moment de la cristallisation pour tendre ensuite vers une limite (*fig.* 1, III).

B. Confirmation des résultats obtenus. — Les résultats qui viennent d'être exposés ont été confirmés par deux autres méthodes : la chromatographie sur papier par élution et la mesure des densités optiques. Ces deux dernières méthodes ont été utilisées en synchronisme avec la chromatographie par diffusion.

a. Chromatographie sur papier par élution ascendante. — Nous étudions l'entraînement par un solvant de la solution de saccharose déposée sur du papier. Sans laisser à la solution le temps de sécher, on plonge une extrémité de la feuille dans le solvant qui entraîne la solution de saccharose. On suit dans le temps l'évolution de la solution en déterminant les différentes valeurs du R_f obtenues.

Les variations de ce coefficient coïncident avec la variation du diamètre des taches internes. Au début, il reste constant, il augmente en même temps que le diamètre des taches internes et diminue au moment de la cristallisation pour se maintenir, ensuite, à une valeur constante.

b. Mesures des densités optiques. — Elles ont été mesurées par transmission. Leurs variations coïncident avec celles des diamètres des taches internes et du coefficient R_f.

Au début, la densité optique reste constante. Au moment où les diamètres des taches internes et le coefficient R_f augmentent, la densité optique de la solution diminue : la solution devient plus transparente avant la cristallisation.

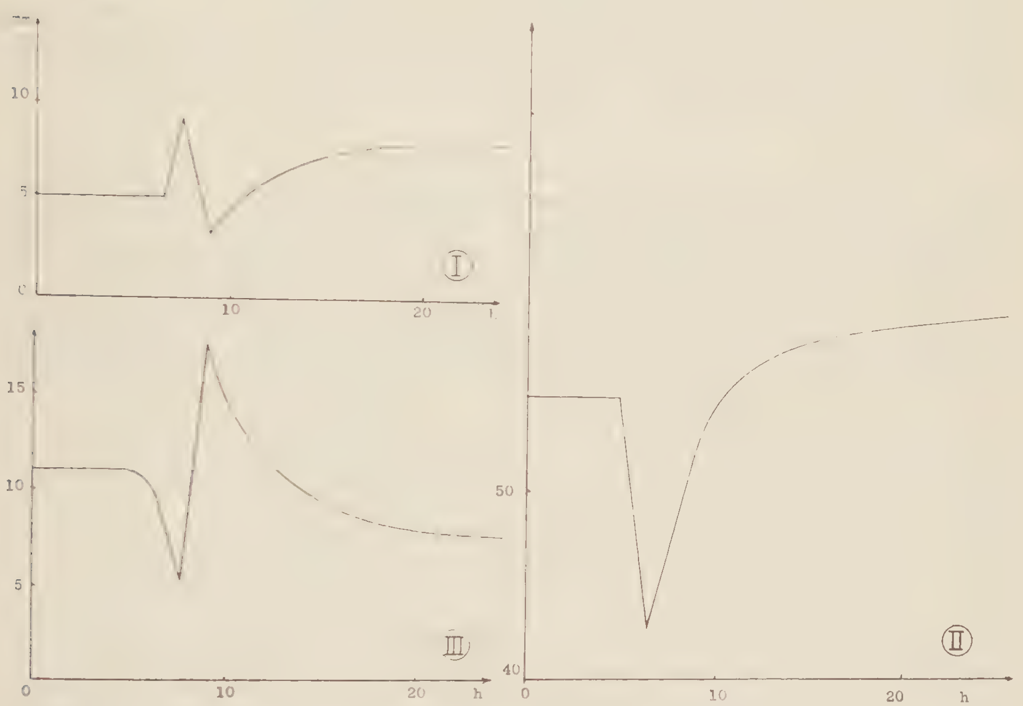


Fig. 1. — Évolution d'une solution sursaturée de saccharose au cours du temps étudiée par chromatographie sur papier par diffusion.

Courbe I : Diamètres des taches internes.
» II : Diamètres des taches externes.
» III : Rapport R diamètres taches externes/taches internes.

La densité optique augmente lorsque les diamètres des taches internes et le coefficient R_f diminuent, c'est-à-dire, au moment de la cristallisation : la solution devient turbide par suite de la formation des cristaux.

Après la fin de la cristallisation, la densité optique diminue et se stabilise à une valeur généralement plus faible qu'au début de l'expérience : les cristaux ont sédimenté et il reste une solution limpide.

La diminution de la densité optique avant la cristallisation peut s'expliquer par un phénomène de mise en ordre des molécules avant la formation des cristaux.

D. Interprétation des résultats. — Les résultats enregistrés semblent confirmer les hypothèses émises par E. Calvet et son école à l'occasion de l'étude des phénomènes de vieillissement des solutions alumino-sodiques.

E. Calvet admet qu'avant l'apparition des cristaux dans la solution, il y a formation des microgermes à partir d'essaims qui se condensent pour une valeur critique de cet état condensé (1).

Dans les solutions sursaturées de saccharose, les phénomènes semblent être analogues. Nos travaux ont fait apparaître une période de précristallisation, qui expliquerait, selon Dedek (2) la formation spontanée des cristaux de saccharose dans les solutions sursaturées de saccharose.

Une étude au calorimètre des phénomènes de chromatographie sur papier des solutions sursaturées de saccharose est, à l'heure actuelle, en cours. Les résultats seront exposés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) E. Calvet et P. Boivinet, H. Thibon et A. Maillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 402.

(2) J. Dedek, *Comptes rendus de la VIIe Assemblée de la Commission internationale technique de Sucrerie de Betterave* (*C. I. T. S.*), février 1953.

(*Institut de Calorimétrie et de Thermogenèse, C. N. R. S., Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude du système binaire eau-potasse dans la région des faibles teneurs en eau.* Note (*) de M. **Maurice Michaud**, transmise par M. Georges Chaudron.

Cette étude vient préciser l'aspect du système binaire H_2O-KOH pour les mélanges très riches en potasse. La température de la transformation de la potasse varie avec la teneur en eau. Tout se passe comme si d'étroites zones de solutions solides existaient aussi bien pour la variété α que pour la variété β de KOH.

On connaît depuis longtemps, deux variétés polymorphiques de la potasse. La variété stable, à la température ordinaire, (KOH α) possède une maille orthorhombique dont les paramètres ont été déterminés par Ernst et Schroben ([1]). L'autre variété β stable au-dessus de 250° consiste en un arrangement cubique à faces centrées du type NaCl (Teicher et Klemm) ([2]).

La température de la transformation a été déterminée par de nombreux auteurs : 248° (von Hevesy) ([3]); 249° (Seward et Martin) ([4]); 256° [Diogenov ([5]), Unzhakov ([6])]; 240° (Khitrov) ([7]); 242° (Rollet et coll.) ([8]), ([9]).

Ces derniers auteurs ont remarqué un relèvement de la température de transformation avec la présence de petites quantités d'eau.

Pour préciser l'aspect de cette transformation, j'ai repris l'étude du système binaire H_2O-KOH ([10]) en me limitant aux mélanges compris entre les compositions pondérales 90 et 100 % de KOH.

La méthode expérimentale mise en œuvre est l'analyse thermique directe utilisée tant à l'échauffement qu'au refroidissement. Ces deux processus se complètent, et, dans la plupart des cas, fournissent pour cette transformation des températures qui ne diffèrent pas plus d'un demi-degré.

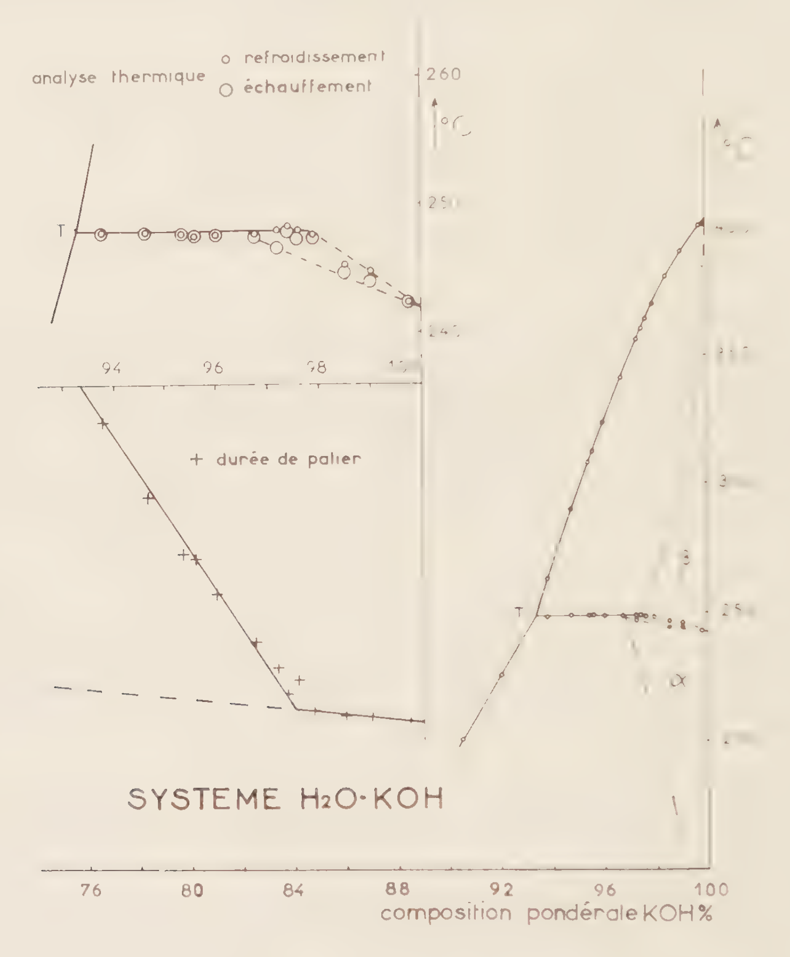
L'appareillage doit résister à l'action corrosive de la potasse aux environs de 500° et permettre la réalisation des mesures à l'abri de l'humidité, de l'anhydride carbonique et de l'oxygène. L'argent est le métal qui résiste le mieux à la potasse fondue. Il a été utilisé sous forme de tubes laboratoires de 7 cm de longueur et de 2 cm de diamètre. Ce tube est enfermé dans un cylindre de verre pyrex muni d'un bouchon rodé comportant, d'une part le passage d'un couple en alliage B. T. E.-C. T. E., d'autre part des tubulures permettant la circulation d'un courant d'azote.

Le produit de départ est une potasse humide débarrassée du carbonate que contient toujours le produit commercial même réputé pur (environ 1 %) ([8]).

Dans une première opération, on procède à la déshydratation par chauffage, dans un courant d'azote. On élève très lentement la température jusqu'aux environs de 250°. On arrête le passage de l'azote au bout d'un temps tel qu'une certaine quantité d'eau subsiste encore, correspondant à peu près à la concentration cherchée. On fond rapidement le produit et l'on met en œuvre l'analyse thermique, d'abord par refroi-

dissement puis par échauffement, en opérant toujours de façon identique afin de pouvoir exploiter la durée des paliers d'invariance (même masse de mélange, même vitesse de refroidissement ou d'échauffement). Pendant la durée de ces deux mesures consécutives (1 à 2 h) la teneur en eau ne varie sensiblement pas.

Pour atteindre la potasse anhydre, la déshydratation demande plusieurs jours de chauffage vers 350-400° dans le courant d'azote.



La composition du mélange (teneur en eau) est établie après chaque mesure, par titrage. Ce dosage, qui sacrifie le mélange de potasse mis en œuvre, n'est plus nécessaire, une fois qu'est établie la branche de liquidus qui descend du point de fusion de la potasse anhydre (404°). Il suffit alors de mesurer la température de fin de fusion du mélange mis en œuvre. La forte inclinaison de cette branche de liquidus donne à la détermination de la teneur en eau une bonne sensibilité.

Les résultats de ces mesures sont représentés par la figure 1. La partie agrandie, à gauche de la figure, montre l'étude de la transformation avec en dessous, les résultats de l'examen calorimétrique du palier de la transformation.

Celle-ci se manifeste par de beaux paliers d'invariance qui, aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement, se placent à la même température : 248,0 ± 0°,3 dans tout l'intervalle de composition compris entre 93,3 et 97,5 % de potasse. La reproductibilité du palier se retrouve encore avec la potasse rigoureusement anhydre mais à une autre température 242,0 ± 0°,3.

Dans la zone des compositions comprises entre 97,5 et 100, ces paliers sont légèrement inclinés et une différence est notée entre les températures observées à l'échauffement et au refroidissement. Ces dernières sont toujours un peu au-dessus des autres.

Le graphique, qui donne les durées de palier (*fig.* 1), se compose de deux segments de droite; l'un est relatif à la zone des paliers à 248° (entre 93 et 97,5 %). L'autre segment de 97,5 à 100 est peu incliné et semble fournir par extrapolation une longueur de palier nulle pour la composition zéro.

Tout se passe comme si, entre les compositions 97,5 et 100 % et aux températures inférieures à 242°, on était en présence d'une phase solide unique : une solution solide d'eau et de potasse. Cette solution solide affecte aussi bien la variété β que la variété α de la potasse. Le domaine le plus grand est celui de la solution solide α qui, à 248°, s'étend jusqu'à 2,5 % d'eau. Par contre, ce domaine devient insignifiant à la température 99°, qui est celle de l'eutexie KOHα + $KOH.H_2O$. En effet, l'étude calorimétrique de l'invariant 99° montre que c'est de la potasse sensiblement anhydre qui intervient alors comme phase solide.

Cette étude a permis de préciser les coordonnées du point de transition T : 248° et 93,3 %.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) Ernst et Schroben, *Nachr. Ak. Wiss. Gottingen. Math. Ph. Ch. Abt.*, n° 2, 1947, p. 49.

(2) Teicher et Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 138.

(3) von Hevesy, *Z. Phys. Chem.*, 73, 1910, p. 667.

(4) Seward et Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3564.

(5) Diogenov, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 78, 1951, p. 697.

(6) Unzhakov, *Dokl. Akad. Nauk. U. S. S. R.*, 87, 1952, p. 791.

(7) Khitrov, Khitrova et Kmelkov, *Zur. obsch. Khim.*, 23, 1953, p. 1630.

(8) Rollet, Cohen-Adad et Choucroun, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 146.

(9) Cohen-Adad, Michaud, Said et Rollet, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 356.

(10) Cohen-Adad et Michaud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2569.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'origine des textures de recristallisation à l'aide de bicristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **André Hamelin** et **Claude Goux**, transmise par M. Georges Chaudron.

La texture de recristallisation d'un échantillon polycristallin est souvent analogue à la texture d'écrouissage. On a montré que ce phénomène ne peut s'expliquer par une similitude d'orientation entre les germes de recristallisation et les cristaux écrouis dans lesquels ils ont pris naissance : les orientations des germes et des cristaux écrouis ont entre elles un rapport assez bien défini mais sont toujours très différentes.

De nombreux travaux ont montré que la texture de recristallisation d'un échantillon polycristallin est souvent analogue à sa texture d'écruissage [1], [2], [3] : il en résulte que dans l'échantillon recristallisé les orientations des cristaux sont statistiquement voisines des orientations des cristaux dans l'échantillon écroui.

Nous avons cherché à préciser le mécanisme de ce phénomène à l'aide de monocristaux et de bicristaux orientés d'aluminium, en essayant de voir dans quelle mesure l'orientation des cristaux recristallisés reflétait celle des cristaux écrouis. Nos échantillons étaient préparés à partir d'un aluminium de titre conventionnel 99,9 %, par fusion et solidification progressive dans un four à vide [4].

Dans une première série d'expériences nous avons utilisé des plaquettes monocristallines dont l'axe et le plan étaient parallèles respectivement à une rangée et un plan réticulaire du type (001). Chaque échantillon, écroui par traction de 40 à 50 %, est débarrassé de ses extrémités, qui ont subi l'empreinte des mordaches, par découpage électrolytique [4], puis soigneusement décapé à l'eau régale fluorée. Souvent, un recuit, à la température de 600°C environ, ne provoque pas la recristallisation de ces éprouvettes qui, alors, polygonisent [5], [6]. La recristallisation, lorsqu'elle se produit, ne donne qu'un ou deux cristaux. Nous avons pu déterminer ainsi l'orientation des germes de recristallisation à l'abri de nombreux phénomènes parasites : en particulier, dans un échantillon recuit comportant plusieurs cristaux, l'orientation de la plupart d'entre eux peut avoir été influencée non seulement par l'orientation de la matrice écrouie, mais aussi par la présence des grains déjà recristallisés.

Répétées sur 25 échantillons, ces opérations nous montrent que les germes de recristallisation ne sont pas orientés au hasard par rapport à la matrice écrouie. Dans le triangle stéréographique de la figure 1, on a indiqué, pour chaque germe, l'orientation de la normale au plan de la plaquette monocristalline initiale : les points représentatifs de ces orientations se groupent dans une région assez bien délimitée.

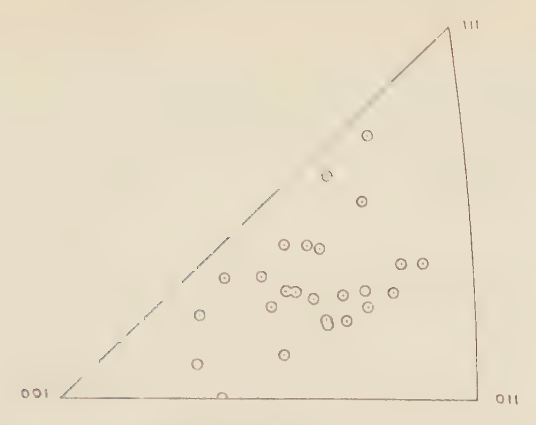


Fig. 1. — Orientation des germes de recristallisation : chaque point représente, pour un germe, l'orientation de la normale au plan de l'échantillon.



Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Tache (001) du cristal polygonisé.
Fig. 3. — Tache (001) du cristal recristallisé.

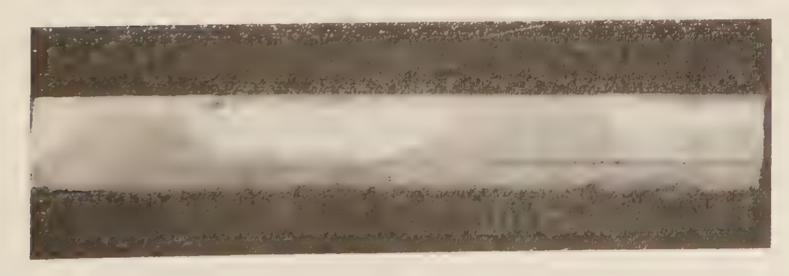


Fig. 4. — Le joint qui occupait initialement le milieu de l'échantillon a profondément migré à l'intérieur de l'un des cristaux.

Dans ce diagramme, le monocristal initial est représenté par le point [001]. On constate ainsi qu'en moyenne, les orientations des germes d'une part et celles de la matrice écrouie d'autre part, diffèrent sensiblement. Ce processus ne nous semble donc pas susceptible d'expliquer la similitude des textures d'écrouissage et de recristallisation. D'autres mécanismes doivent donc intervenir et nous avons observé entre autres que le phénomène de « croissance induite » (7) pouvait prendre une ampleur considérable.

Des bicristaux dans lesquels les cristaux constituants sont désorientés de 45° par rapport à un axe commun longitudinal du type [001], ont été étirés de 30 % environ. Des échantillons de 3 cm de longueur, découpés électrolytiquement puis soigneusement décapés ont été recuits à la température de 600°C. Dans ces conditions, un échantillon sur deux, en moyenne, se transforme en un monocristal par migration du joint. L'un des cristaux a polygonisé tandis que l'autre, entièrement balayé par la surface de joint, a été remplacé par un cristal recristallisé ayant évidemment la même orientation que son voisin polygonisé. Les figures 2 et 3 montrent, agrandies, les taches (001) des diagrammes de Laue en retour obtenus respectivement sur la partie polygonisée et sur la partie recristallisée du nouveau monocristal.

La figure 4 montre le résultat obtenu par recuit d'un bicristal mesurant, après découpage électrolytique, 9 cm : l'un des cristaux a, par migration du joint, largement empiété sur le domaine de son voisin. Aucun germe de recristallisation n'est apparu dans le joint de grains : nous avons effectivement constaté que, même pour des bicristaux fortement écrouis, le joint n'est pas le siège privilégié de la formation des germes de recristallisation.

Nous pouvons donc penser que dans un échantillon polycristallin, de nombreux grains recristallisés pourront avoir exactement l'orientation des grains écrouis qui se seront développés par migration induite du joint. Ce processus n'amène d'ailleurs pas forcément un grossissement du grain, un cristal écroui qui se développe d'un côté pouvant être, partiellement au moins, absorbé par un autre cristal écroui (6). La similitude des textures d'écrouissage et de recristallisation s'explique ainsi facilement.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude en ayant recours en particulier à des aluminiums de haute pureté.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) F. GÖLER et G. SACHS, *Z. Metallkunde*, 19, 1927, p. 90.

(2) E. SHMID et G. WASSERMANN, *Z. techn. Physik*, 9, 1928, p. 106.

(3) P. A. BECK et H. HU, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1215.

(4) C. GOUX et J. MONTUELLE, *Rev. Mét.*, 56, 1959, p. 497.

(5) J. TALBOT, C. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.

(6) J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1167.

(7) P. A. BECK et P. R. SPERRY, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 150.

(*Laboratoire de Métallurgie de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode rapide mais approximative de détermination de la teneur en zinc dans les alliages zinc-cobalt.* Note (*) de MM. **Muhammad Yunus** et **Claude Decroly**, transmise par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une recherche effectuée par l'un de nous (M. Yunus) sur l'électrodéposition du cobalt ([1]) en présence de zinc, nous avons constaté qu'il n'existait pas de méthode rapide de dosage du zinc dans les alliages zinc-cobalt. Nous avons commencé par utiliser une méthode gravimétrique, longue et délicate, mais, par la suite, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'utiliser une méthode d'analyse plus rapide basée sur la volatilité relativement élevée du zinc.

En principe, cette méthode consiste à chauffer les alliages zinc-cobalt dont on veut déterminer la teneur en zinc à une température inférieure à la température de fusion du cobalt (1480°C), sous un vide très poussé. Nous donnons ci-après le détail de la technique utilisée ainsi que les résultats obtenus.

On utilise un four à vide à tube de quartz du type bien connu. Le vide est obtenu au moyen d'une pompe à diffusion et d'une pompe mécanique et il peut descendre à 10^{-4} mm de mercure à chaud. Le four est chauffé par induction à moyenne fréquence, le suscepteur étant un cylindre de graphite.

Les alliages étudiés ne contenant que du zinc et du cobalt, la technique expérimentale s'en est trouvée simplifiée.

On prend deux échantillons du même alliage. L'un des échantillons est analysé par voie chimique, l'autre par vaporisation du zinc.

L'analyse chimique a porté uniquement sur le cobalt, en utilisant une méthode polarographique rapide proposée par Waters et Kolthoff ([2]). Comme l'alliage ne contient que du zinc et du cobalt, la teneur en zinc est déterminée par différence.

Tableau I.

N° de l'alliage.	Poids initial de l'alliage (g).	Poids final de l'alliage après traitement sous vide (1200°C-1 h) (g).	Perte de poids (g).	Teneur en zinc d'après la perte de poids (%).	Teneur en zinc par différence sur la teneur en cobalt déterminée par analyse (%).
1	1,4869	1,4721	0,0148	1,0	0,63
2	2,1096	2,0934	0,0162	0,77	0,78
3	1,5135	1,0792	0,4343	28,7	29,6
4	2,4773	0,5183	1,9510	79,0	79,3
5	3,4009	0,2429	3,1580	95,8	96,2

Pour déterminer la teneur en zinc par la technique d'évaporation, l'échantillon d'alliage est pesé dans un creuset d'alumine taré puis il est placé dans le four. Après avoir fait le vide jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure, on porte l'échantillon à la température voulue pendant un temps déterminé, ces deux grandeurs ayant été évaluées comme il sera dit ci-après. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique à filament disparaissant.

Après refroidissement sous vide, le creuset contenant l'échantillon est retiré du four et la pesée de l'échantillon permet d'évaluer la perte de poids de celui-ci. On admet que cette perte de poids correspond au zinc évaporé et permet donc d'évaluer la teneur en zinc. On peut alors faire la comparaison entre la teneur en zinc déterminée par l'analyse chimique et celle déterminée par la méthode physique.

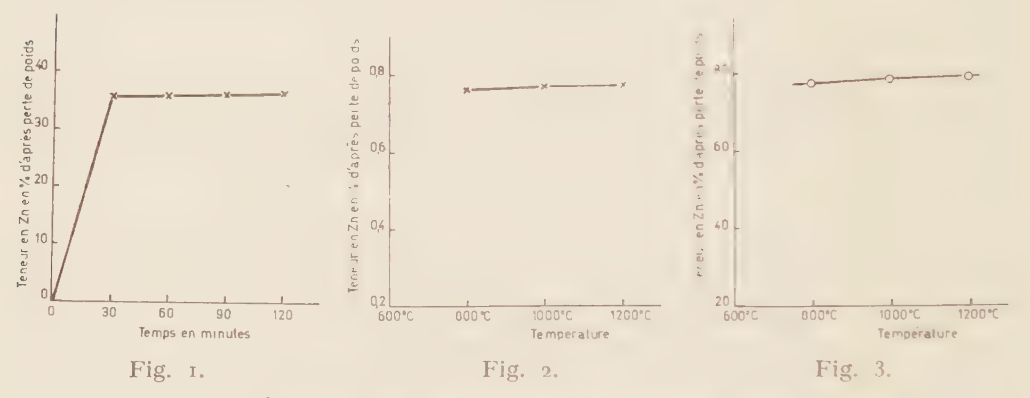


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt chauffé sous vide à 1000°C.

Fig. 2. — Évolution en fonction de la température de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt à environ 0,78 % de zinc chauffé sous vide pendant 2 h.

Fig. 3. — Évolution en fonction de la température de la teneur en zinc d'un alliage zinc-cobalt à environ 80 % de zinc chauffé sous vide pendant 2 h.

Pour juger de la précision de la méthode proposée il fallait déterminer la durée du chauffage et la température convenant le mieux. Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer tout le zinc contenu dans un échantillon d'alliage, on a chauffé cet échantillon à 1000°C en déterminant la perte de poids toutes les demi-heures. La figure 1 montre que, à cette température, la perte de poids exprimée en pourcentage de zinc est pratiquement constante après une demi-heure de chauffage.

L'influence de la température pour une durée de chauffage donnée a été également étudiée. On a choisi trois températures : 800, 1000 et 1200°C, la durée du chauffage étant de 2 h. Les résultats obtenus pour deux alliages de composition très différente sont portés en diagramme, (*fig.* 2 et 3). Sur la figure 2 on voit ce qui se passe pour un alliage contenant un peu moins de 0.8 % de zinc et sur la figure 3 pour un alliage contenant au voisinage

de 80 % de zinc. Comme on peut le voir, dans les conditions de durée choisie pour les essais, la perte de poids varie assez peu entre 800 et 1200°C mais afin d'assurer une élimination complète du zinc en 2 h, il est préférable de travailler à 1200°C.

Une série d'essais a alors été effectuée avec des alliages de diverses compositions en chauffant sous vide à 1200°C pendant 1 h. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

La comparaison des nombres des deux dernières colonnes montre que la concordance des résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse, sans être parfaite, est néanmoins suffisante pour la détermination rapide de l'ordre de grandeur de la teneur en zinc. Il y a lieu de noter également que la différence entre les résultats obtenus par chacune des méthodes peut provenir de l'hétérogénéité chimique des échantillons soumis à l'analyse. Dans une autre publication nous montrerons que cette hétérogénéité chimique peut, dans certains cas, être très importante et rendre, par conséquent, l'échantillonnage fort délicat. Il faut noter également que la méthode physique proposée pourrait convenir pour des alliages contenant, outre le zinc, d'autres métaux que le cobalt. Dans ce cas, l'analyse chimique ne serait plus aussi simple que lorsqu'il n'y a que du zinc et du cobalt et l'avantage de la méthode physique serait encore plus marqué.

L'étude expérimentale de la détermination de la teneur en zinc d'alliages zinc-cobalt par évaporation du zinc sous vide poussé montre qu'en évaluant la perte de poids d'échantillons d'alliages portés à 1200°C pendant 1 h, on peut établir la teneur en zinc avec une bonne approximation et beaucoup plus rapidement que par n'importe quelle méthode chimique.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) M. Yunus, *Influence of Zinc on the electrowinning of cobalt* (*Thèse* présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en sciences appliquées, Bruxelles, juin 1961).

(2) J. L. Waters et I. M. Kolthoff, *Analytical Chemistry*, 21, 1949, p. 1466.

(*Université Libre de Bruxelles,*
Laboratoire de Métallurgie et d'Électrochimie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois combinaisons formées par le sulfure* CrS, *et appartenant à la série des spinelles.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut, Louis Domange**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Said Fahrat**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le sulfure de chrome II (CrS) ne se combine qu'avec les sulfures des éléments du groupe III de la classification périodique. Parmi les composés obtenus, $CrAl_2S_4$, $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$ sont des spinelles; la détermination du type structural n'est possible qu'avec le premier et le troisième, dans lesquels la distribution des cations est inverse.

Le sulfure de chrome ne se combine qu'à un petit nombre de sulfures métalliques. Houdard [1] a tout d'abord préparé $CrAl_2S_4$, que l'un d'entre nous [2] a montré être un spinelle. Nous avons repris cette étude et préparé pour la première fois les spinelles $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$, que nous décrirons dans cette Note. D'autre part, les diagrammes de phases des systèmes CrS-Y_2S_3 et CrS-La_2S_3 [3] révèlent plusieurs composés définis, dont CrY_2S_4 et $CrLa_2S_4$, mais leur type cristallin est différent de celui des spinelles. Toutes les tentatives de combinaisons de CrS à d'autres sulfures métalliques ont échoué. Il résulte ainsi de nos essais que le sulfure CrS ne se combine qu'aux sulfures des éléments trivalents de la colonne III de la classification périodique [4].

Préparation. — Pour préparer le composé $CrAl_2S_4$, nous avons cherché à éviter la manipulation de sulfure d'aluminium, trop altérable à l'air. Nous nous sommes adressés à l'action de l'hydrogène sulfuré, à haute température (1250-1300°C), sur un mélange de chrome et d'aluminium métalliques, ou sur un mélange de CrS et d'aluminium. Signalons qu'à des températures aussi élevées, la sulfuration directe du chrome ne conduit pas à Cr_2S_3, mais à un composé plus pauvre en soufre, assez proche de CrS : il n'est donc pas étonnant qu'il se forme en présence d'aluminium, un dérivé du chrome II.

Les composés $CrGa_2S_4$ et $CrIn_2S_4$ ne peuvent être préparés comme le précèdent, car à la température de l'expérience, le sulfure de gallium Ga_2S_3 et le sulfure d'indium In_2S_3 se vaporisent et se dissocient partiellement. Nous avons opéré en ampoule de silice scellée sous vide, en mettant en présence les deux sulfures constituants. Il est nécessaire pour obtenir la combinaison, d'atteindre une température au moins égale à 1300°C, qui est maintenue pendant 2 h. On termine par un recuit vers 800°C, car lorsque les produits sont refroidis brusquement depuis la température de 1300°C les diagrammes de rayons X ont des raies floues difficiles à lire.

Propriétés. — Les trois composés précédents ont une couleur noire. Ils sont inaltérables à l'air, pratiquement insolubles dans l'acide chlorhydrique dilué, et assez rapidement attaqués par l'acide nitrique. Ils ne

libèrent pas CrS au cours de cette réaction, contrairement à ce qu'avait cru Houdard [1] dans le cas de $CrAl_2S_4$.

Les diagrammes de rayons X présentent les extinctions caractéristiques des spinelles. Les paramètres des réseaux ont été évalués à l'aide de diagrammes en retour, sur les raies d'indices les plus élevées.

	a (Å).	d (calculée).	d_4^0.
$CrAl_2S_4$	9,914	3,19	3,01-3,09
$CrGa_2S_4$	9,95	4,31	–
$CrIn_2S_4$	10,59	4,58	4,48

Étude structurale. — Dans le cas du composé $CrGa_2S_4$, les facteurs de diffusion atomique des ions Cr^{2+} et Ga^{3+} sont très voisins l'un de l'autre, et il n'est pas possible de déterminer le type de distribution des cations. Nous n'avons pu conduire ce calcul que pour les deux autres composés.

Une première estimation du type structural a été effectuée par la comparaison des intensités calculées et des intensités expérimentales pour les vingt premières raies des diagrammes de rayons X. Dans les deux cas la structure est inverse, le chrome occupant les positions octaédriques : Al (CrAl)S_4 et In (CrIn)S_4.

De plus, la coïncidence n'est bonne que si le paramètre u fixant la position du soufre est voisin de 0,385.

Nous avons calculé ce paramètre u, en utilisant le rapport des intensités des raies (440) et (333 + 511), qui varie fortement avec u et est peu influencé par le type structural. On trouve 0,384 pour $CrAl_2S_4$, 0,387 pour $CrGa_2S_4$ et 0,386 pour $CrIn_2S_4$, avec une approximation voisine de 1 % dans le premier cas et moins bonne pour les suivants.

Nous avons enfin précisé la détermination du type structural par l'étude du rapport des intensités des raies (400) et (422), peu modifié par des variations du paramètre u. La raie (422) ne possède une intensité suffisante pour une évaluation précise qu'avec le spinelle $CrIn_2S_4$ et le calcul n'a été conduit que dans ce cas. On trouve les valeurs suivantes de ce rapport : observée, 2,05; calculée pour le spinelle direct, 17,6; calculée pour le spinelle inverse, 1,15.

La structure est donc bien inverse, mais l'écart entre les valeurs théorique et expérimentale permet de penser que le spinelle $CrIn_2S_4$ possède une structure partiellement désordonnée.

Une étude comparable effectuée sur les séléniures de même formule globale ne permet pas de caractériser des composés de même type.

Domaine d'homogénéité In_2S_3-$CrIn_2S_4$. — Le sulfure d'indium In_2S_3 possède une structure de haute température du type spinelle, lacunaire en cations, pour laquelle nous avons mesuré le paramètre $a = 10,775$ Å. Les dimensions de ce réseau étant voisines de celles du spinelle $CrIn_2S_4$, nous avons cherché à établir l'existence d'un domaine d'homogénéité entre ces deux composés. Dans ce but, nous avons préparé une série de

produits de compositions intermédiaires, suivant la méthode indiquée précédemment. On observe sur les diagrammes de rayons X une phase unique du type spinelle dont le paramètre varie linéairement en fonction de la composition ainsi qu'il ressort du tableau ci-contre :

	$n = \frac{\text{mol. } In_2S_3}{\text{mol. } In_2S_3 + \text{mol. } CrS}$.	a (Å).
In_2S_3	1	10,775
$9\,In_2S_3 + CrS$	0,9	10,74
$4\,In_2S_3 + CrS$	0,8	10,70
$2\,In_2S_3 + CrS$	0,667	10,65
$4\,In_2S_3 + 3\,CrS$	0,571	10,61
$In_2S_3 + CrS$	0,500	10.59

Pour des compositions plus riches en CrS, le paramètre de la phase spinelle reste constant, et il apparaît sur les diagrammes de rayons X les raies caractéristiques d'une autre phase dont nous poursuivons l'étude.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) HOUDARD, *Comptes rendus*, 144, 1907, p. 1114.

(2) J. FLAHAUT, *Ann. Chim.*, 12e série, 7, 1952, p. 632.

(3) J. FLAHAUT, L. DOMANGE et Mme M. PATRIE (sous presse).

(4) S. FAHRAT, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Paris, 1961.

CHIMIE MINÉRALE. — *Évolution du phosphate bicalcique hydraté en milieu hydroammoniacal.* Note (*) de MM. **Paul Rogez** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Chaudron.

En milieu hydroammoniacal le phosphate bicalcique bihydraté se transforme en phosphate tricalcique et des ions phosphates apparaissent en solution. L'abaissement du pH, la concentration en ions ammonium et la présence de phosphate tricalcique favorisent cette évolution.

D'après Basset (1) l'ammoniac n'attaque le phosphate bicalcique hydraté qu'à 100°; par contre, Hackspill et Claude (2) ont montré qu'une transformation se faisait en milieu hydroammoniacal.

L'évolution du phosphate bicalcique hydraté est étudiée par agitation à 20° d'une suspension de 2,5 g de sel (450 mg de phosphore) dans 50 ml de solution hydroammoniacale de différentes concentrations. Il se prépare par double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de calcium. Le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par de l'eau légè-

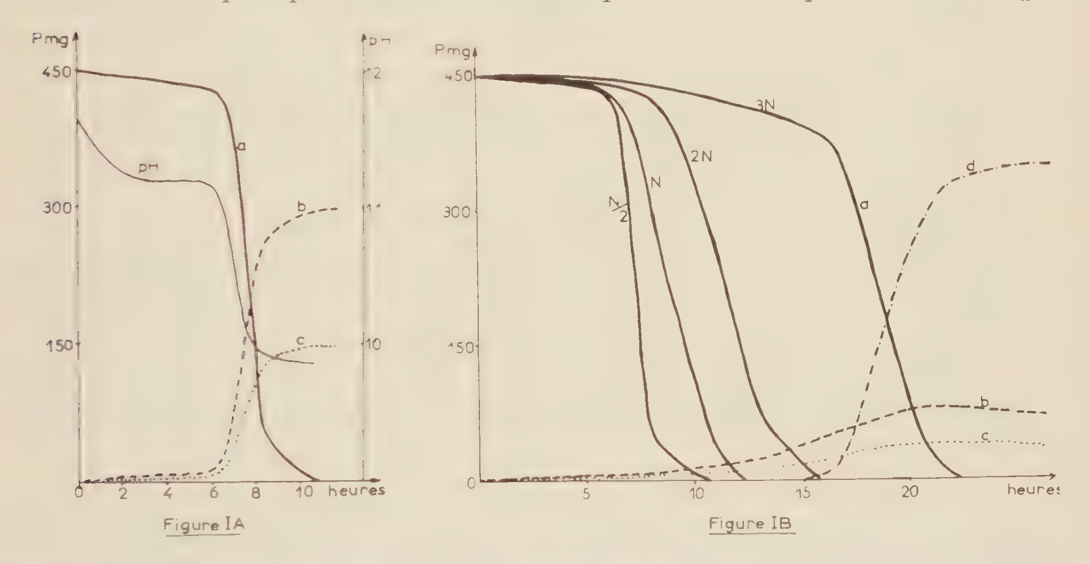


Figure IA

Figure IB

rement acidifiée par de l'acide phosphorique (pH 4 à 5) et de l'alcool absolu, le produit obtenu est analogue à celui étudié par Mme Lang-Dupont (3) et Boulle (4).

L'analyse porte sur les ions phosphates passés en solution et sur les phases solides qui sont, en outre, identifiées par leur spectre de diffraction X.

La figure 1 A représente, en fonction du temps, l'évolution de 2,5 g de phosphate bicalcique dans 50 ml de solution d'ammoniaque N/2. Les courbes *a*, *b*, *c* sont relatives aux quantités de phosphore se trouvant respectivement sous forme de phosphate bicalcique, tricalcique et d'ions phosphates en solution. Au terme de la transformation, le tiers du phos-

phore mis en jeu passe en solution, le reste est transformé en un phosphate tricalcique suivant la réaction

$$9CaHPO_4, 2H_2O + 6NH_4OH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2, Aq. + 3H^{--}PO_4 + 6NH_4^+.$$

Les courbes montrent deux périodes nettement différentes : la première relativement longue où la transformation est très faible, puis la deuxième où la réaction s'accélère. La courbe de pH marque nettement ces deux périodes.

Pour des concentrations inférieures à N/2, la vitesse de transformation diminue, le phénomène reste le même mais l'évolution s'arrête s'il y a défaut d'ammoniaque par rapport à la réaction ci-dessus.

Pour des concentrations supérieures à N/2, donc avec un grand excès d'ammoniaque, la réaction devient de moins en moins rapide et il apparaît en plus, une nouvelle phase solide : le phosphate ammoniacocalcique monohydraté ($CaNH_4PO_4$, H_2O). La figure 1 B montre l'évolution du phosphate bicalcique dans des solutions de concentration N/2, N, 2N et 3N. Pour cette dernière concentration, le même graphique représente les quantités de phosphore se trouvant sous forme de phosphate bicalcique (*a*), tricalcique (*b*), ammoniacocalcique (*d*) et d'ions phosphatés solubles (*c*). Le phosphate ammoniacocalcique se forme aux dépens des ions phosphates et ammonium et du phosphate tricalcique précipité :

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3, Aq. + 3PO_4^{---} + 9NH_4^+ \rightarrow CaNH_49PO_4, H_2O + Aq.$$

Le mécanisme de la transformation du phosphate bicalcique est difficile à atteindre, toutefois il semble que la première étape soit son hydrolyse suivant la réaction lente et équilibrée [4] à [8]

$$4CaHPO_4, 2H_2O \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2, Aq. + H_2(PO_4)_2^{--} + Ca^{++},$$

le phosphate monocalcique étant neutralisé par l'ammoniaque (réaction rapide et totale)

$$(H_2PO_4)_2^{--} + Ca^{++} + 2NH_4OH \rightarrow CaHPO_4, 2H_2O + H^{--}PO_4 + 2NH_4^+.$$

L'influence du pH est étudiée en utilisant pour une même quantité de phosphate bicalcique hydraté, des quantités différentes d'ammoniaque (25, 50 et 100 ml) de même concentration. L'ammoniaque restant après transformation détermine la nature des ions phosphoriques et par conséquent le pH. La transformation est d'autant plus rapide que le pH est plus bas.

Si des quantités croissantes de phosphate tricalcique provenant d'une opération précédente sont additionnées à la suspension initiale, il s'ensuit une disparition progressive de la première période; la durée totale de la transformation étant diminuée d'autant (*fig.* 2 B).

La présence d'ions ammonium apportés par des sels dont l'anion ne participe pas à la réaction (chlorure, nitrate) ou par du phosphate diammo-

nique accélère la transformation (*fig.* 2 C) et favorise la formation de phosphate ammoniacocalcique qui n'est stable qu'en présence de quantités importantes d'ions ammonium. Cependant avec le phosphate diammonique, le phosphate ammoniacocalcique se forme plus rapidement.

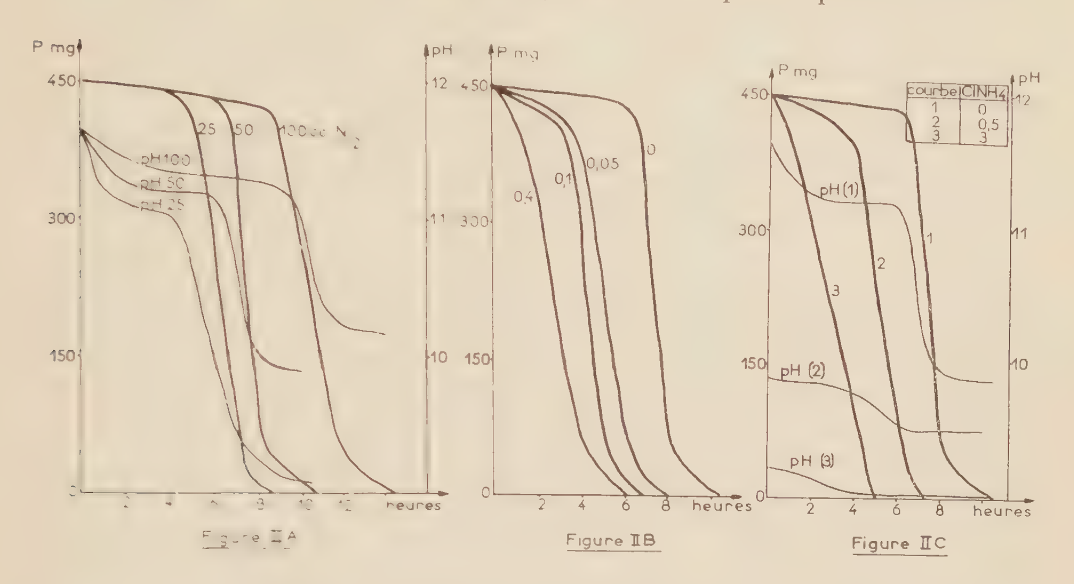


Figure II A — Figure II B — Figure II C

Le phosphate tricalcique formé lors de la transformation est à un état d'hydratation correspondant à la formule $[Ca_3(PO_4)_2]_3, 23 H_2O$. La déshydratation sous vide et la pyrolyse manifestent deux autres phases respectivement à 21 et 19 H_2O, mais la mesure des tensions de vapeur correspondantes ne permet pas de conclure définitivement. Leurs spectres de rayons X sont néanmoins différents et nullement semblables à ceux de produits déjà décrits. A partir de 250° on retrouve la phase $[Ca_3(PO_4)_2]_3$, 1/2 H_2O signalée par Walleys [9]. Par contre, l'hydrolyse du phosphate ammoniacocalcique donne directement ce dernier phosphate tricalcique.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) Basset, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 53, 1907, p. 34; 59, 1908, p. 1.

(2) Hackspill et Claude, *Chim. et Ind.*, 21, 1929, p. 453.

(3) Mme Lang-Dupont, *Thèse*, Paris, mars 1958.

(4) Boulle, *Colloque*, Münster, 1954, p. 217.

(5) Rindell, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 112.

(6) Sanfourche et Henry, *Bull. Soc. Chim.*, 53, 1933, p. 1210.

(7) Guérin et Artur, *Colloque*, Münster, 1954, p. 190.

(8) Montel, *Thèse*, Paris, octobre 1956.

(9) Walleys, *Thèse*, Paris, juin 1951.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, III, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse de quelques cyano-2 diphényl-3.3 propène-2 oates d'éthyle substitués et des dinitrile, nitrile amide et diester non substitués correspondants.* Note (*) de MM. **Robert Carrié** et **Michel Bargain**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse de certains de ces composés est décrite et leur hydrolyse alcaline étudiée. La coupure basique de la double liaison est mise en évidence pour la plupart d'entre eux; elle n'est pas observée pour le diester. Quelques composés notamment des acides nitriles éthyléniques, ont été isolés pour la première fois.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité et des propriétés physico-chimiques des esters nitriles, dinitriles, nitriles amides et diesters éthyléniques poursuivie au laboratoire, nous avons été conduits à préparer et à étudier l'hydrolyse alcaline des composés de formule (I), (II), (III) et (IV) :

$$(X-C_6H_4)(X'-C_6H_4)C=C(CN)CO_2C_2H_5 \quad \text{(I)} \qquad (C_6H_5)_2C=C(CN)_2 \quad \text{(II)}$$

$$(C_6H_5)_2C=C(CN)CONH_2 \quad \text{(III)} \qquad (C_6H_5)_2C=C(CO_2C_2H_5)_2 \quad \text{(IV)}$$

les substituants X et X', en position para dans le groupement phényle, pouvant être :

$$X = X' = NO_2, \text{ Cl ou } CH_3O \qquad \text{et} \qquad X = NO_2, \text{ Cl, ou } CH_3O \qquad \text{et} \qquad X' = H.$$

Le composé (I) non substitué a fait l'objet d'une publication antérieure [1].

A. *Esters nitriles* (I). — *a.* La condensation des benzophénones substituées sur le cyanacétate d'éthyle, réalisée suivant la méthode de Cope modifiée [2], conduit aux composés (I). Les cétones sont elles-mêmes obtenues par réaction de Friedel et Crafts à l'exclusion de la dinitro-4.4' benzophénone préparée à partir du diphénylméthane. Les esters nitriles éthyléniques chlorés et monométhoxylé ont été isolés pour la première fois par Cragoe, Robb et Sprague [3].

Le mélange des deux isomères géométriques prévisibles est obtenu lors de la préparation des composés (I) monosubstitués (X' = H). Par extraction et cristallisation fractionnée, deux esters de point de fusion différents sont séparés. Les rendements des diverses condensations et les températures de fusion des produits isolés figurent au tableau A.

Tableau A.

X	NO_2.	Cl.	CH_3O.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
X'	H.	H.	H.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
Rdt (%)	90	84	81	75	65	82
F (°C)	140 et 94	113 et 84	79-81 et 63-64	100-102	84	93

b. Chauffé à l'ébullition (45 mn) avec une solution hydroalcooilque de Na_2CO_3 N l'ester (I) donne l'acide nitrile éthylénique de formule (V).

$$(XC_6H_4)(X'C_6H_4)C{=}C(CN)CO_2H$$
(V)

La coupure de la double liaison sous l'action des ions OH^- entraîne la formation, à côté de cet acide, de benzophénone substituée. Les rendements en acide ainsi que la température de fusion instantanée des composés (V) figurent au tableau B.

Tableau B.

X	NO_2.	Cl.	CH_3O.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
X'	H.	H.	H.	NO_2.	Cl.	CH_3O.
Rdt (%)	66	80	79	52	77	78
F (°C)	96	172	160	254-257	108	165

Les acides mononitré et dichloré cristallisent avec une molécule d'eau.

B. *Composés* (II) *et* (III). — *a*. La condensation de la benzophénone sur le malonitrile ou la cyanacétamide suivant la méthode de Cope, permet d'obtenir avec de bons rendements le dinitrile (II) et l'amide nitrile (III) déjà signalés dans la littérature [4].

b. La saponification des composés (II) et (III) réalisée au moyen de Na_2CO_3 dilué, en milieu hydroalcoolique, conduit à la benzophénone avec un rendement quantitatif.

c. Traité par KCN en solution hydroalcoolique, le dinitrile (II) est intégralement transformé en trinitrile (VI) F 150°. Le nitrile amide (III) donne lieu dans les mêmes conditions, à une réaction plus complexe et l'imide nitrile (VII) F 162° est isolé.

$$(C_6H_5)_2C(CN).CH(CN)_2$$
(VI)

```
(C6H5)2C——CH.CN
       |      |
      OC     CO
        \   /
         NH
```
(VII)

Chauffé à l'ébullition avec une solution hydroalcoolique de Na_2CO_3 N, le trinitrile (VI) se décyanure et le dinitrile (II) formé, instable dans le milieu réactionnel, conduit à la benzophénone avec un rendement quantitatif.

C. *Composé* (IV). — Le diester (IV) est préparé suivant la méthode de Wideqvist [5].

a. L'hydrolyse alcaline de (IV) effectuée à l'ébullition (3 h 30 mn) au moyen d'une solution hydroalcoolique de Na_2CO_3 N donne, à côté du produit de départ non transformé, l'ester acide éthylénique de formule (VIII).

$$(C_6H_5)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)CO_2H \quad (F\ 144°,\ Rdt\ 58\ \%).$$
(VIII)

La décarboxylation à 240-250° du composé (VIII) permet d'obtenir le diphényl-3.3 propène-2 oate d'éthyle qui, par saponification, conduit à l'acide correspondant déjà signalé dans la littérature ([6]).

b. Traité à l'ébullition (1 h 30 mn) par une solution hydroalcoolique de soude N, le diester (IV) se transforme quantitativement en diacide correspondant préparé antérieurement par une autre méthode ([5]).

En conclusion, l'étude précédente a permis de dégager les résultats suivants :

1° Les agents nucléophiles CN^- et OH^- se fixent sur le carbone en position 3 pour les composés (I) ([3]), (II) et (III), l'action des ions OH^- entraînant la coupure de la molécule avec formation de cétone. Ces additions s'avèrent impossibles pour le composé (IV) par suite, vraisemblablement, de l'effet stérique des groupements esters.

2° La coupure basique de la double liaison des esters (I) est suffisamment lente pour permettre l'obtention des acides nitriles (V) avec de bons rendements. Le diester diphénylé (IV) peut être saponifié partiellement ou totalement avec des rendements quantitatifs contrairement à son homologue monophénylé qui se comporte, vis-à-vis des agents nucléophiles, de la même façon que les composés (I), (II) ou (III) ([6]).

3° Comme les dicyano-2.3 propionates d'éthyle antérieurement étudiés ([1]), ([7]), le trinitrile (VI) se décyanure en milieu alcalin et conduit à la cétone correspondante.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) H. Le Moal et R. Carrié, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2572.

([2]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2061.

([3]) E. J. Cragoe, C. M. Robb et J. M. Sprague, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 381.

([4]) G. Charles, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2468.

([5]) S. Wideqvist, *Ark. Kemi*, 20 B, n° 7, 1945, p. 1.

([6]) E. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5897 et réf. citées.

([7]) R. Carrié, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1213 et 251, 1960, p. 2981.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'acide corynolique. Synthèse de la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2* [1]. Note [*] de MM. **Raoul Toubiana** et **Jean Asselineau**, présentée par M. Marcel Delépine.

La méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2, synthétisée par les auteurs, diffère de la cétone $C_{37}H_{74}O$ obtenue par Takahashi par dégradation de l'acide corynolique.

A partir des produits d'oxydation de l'acide corynolique du bacille diphtérique, Takahashi [2] a isolé une cétone $C_{37}H_{74}O$ (F 79°; semi-carbazone F 75°), à laquelle il a attribué la structure (I). Dans une Note antérieure [3], nous avons décrit la synthèse du racémique de la méthyl-21 hexatriacontanone-2 (I) (F 49-51°; semicarbazone F 104-105°). N'ayant pu obtenir de cétone d'origine naturelle pour la comparer à notre produit synthétique, nous avons dû entreprendre la préparation d'un antipode de la cétone (I) pour lever toute ambiguïté.

2 $CH_3OOC-(CH_2)_8-COOH$ (V) ⟶ $CH_3OOC-(CH_2)_{16}-COOCH_3$ (VI) ⟶

$CH_3OOC-(CH_2)_{16}-Br$ (VII) ⟶ $ROOC-(CH_2)_{16}-CH_2-COOH$ (VIII) ⟶

$HOOC-(CH_2)_{17}-CO-CH_3$ (IV) ⟶ $CH_3-(CH_2)_{14}-CH(CH_3)-(CH_2)_{18}-CO-CH_3$ (I)

$HOOC-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-COOCH_3$ (II) ⟶ $CH_3-(CH_2)_{14}-CH(CH_3)-CH_2-COOH$ (III)

(III) + $HOOC-(CH_2)_7-CH(COOR)_2$ ⟶ $CH_3-(CH_2)_{14}-CH(CH_3)-CH_2-CO-(CH_2)_8-COOH$ (IX)

(IX) ⟶ $CH_3-(CH_2)_{14}-CH(CH_3)-(CH_2)_{10}-COOCH_3$ (X)

(X) + $HOOC-(CH_2)_8-CO-CH_3$ ⟶ (I)

Nous avons utilisé comme matériel de départ l'acide méthyl-3 (L) méthoxycarbonyl-4 butanoïque (II) $[\alpha]_D + 0,58°$ (en substance) dont la préparation et la configuration ont été étudiées par Ställberg-Stenhagen [4]. Par électrolyse selon Kolbe [5] du mélange du monoester (II) et d'acide pentadécanoïque, l'acide méthyl-3 D) octadécanoïque (III), F 41-43°, $[\alpha]_D + 4°,5$ [6] [litt. [7] : F 44,0-44°,1, $[\alpha]_D + 4°,8$], a été obtenu.

Deux voies ont ensuite été suivies :

1. La réaction de Kolbe du monoester méthylique de l'acide sébacique (V) conduit au diester méthylique de l'acide octadécanedioïque-1.18 (VI), F 58-60°, $É_{0,1}$ 170° ($C_{20}H_{38}O_4$, calculé %, C 70,13; H 11,18; trouvé %, C 70,42; H 10,82). Par dégradation selon Hunsdiecker [8] du monoester correspondant, le bromo-17 heptadécanoate de méthyle (VII), F 43-45°, $É_{0,1}$ 158-159° ($C_{18}H_{35}O_2Br$, calculé %, C 59,51; H 9,71; Br 22,00; trouvé %, C 59,30; H 9,65; Br 22,14) a été préparé. Par synthèse malonique, on obtient l'acide nonadécanedioïque-1.19 (VIII, R=H), F 117-119° ($C_{19}H_{36}O_4$, calculé %, C 69,47; H 11,05; trouvé %, C 69,39; H 10,70); diester méthylique F 55-57°, monoester F 79-81°.

Le monoester (VIII, R = CH_3) a été transformé en chlorure d'acide qui, par réaction avec le méthylcadmium, fournit l'oxo-19 eicosanoate de méthyle, F 54-56°. L'acide libre (IV) fond à 91-93° ($C_{20}H_{38}O_3$, calculé %, C 73,57; H 11,73; trouvé %, C 73,64; H 11,58).

La réaction de Kolbe entre l'acide oxo-19 eicosanoïque (IV) et l'acide méthyl-3 (D) octadécanoïque (III) fournit la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2.

2. Le chlorure de l'acide méthyl-3 (D) octadécanoïque (III) a été condensé avec le dérivé tétrahydropyrannylé de l'acide carboxy-2 décanedioïque-1,10 (acide libre F 105-107°): après hydrolyse, l'acide oxo-10 méthyl-12 (D) heptacosanoïque (IX) est obtenu; l'ester méthylique fond à 50-51°, $[\alpha]_D$ + 2,9° ($C_{29}H_{56}O_3$, calculé %, C 76,93; H 12,47; trouvé %, C 76,77; H 12,00). Le cétoester a été réduit par désulfurisation par le nickel Raney de son thioacétal en méthyl-12 (D) heptacosanoate de méthyle (X), F 34-35° ($C_{29}H_{58}O_2$, calculé %, C 79,38; H 13,33; trouvé %, C 79,21; H 13,19).

Par réaction de Kolbe entre l'acide méthyl-12 (D) heptacosanoïque et l'acide oxo-10 undécanoïque [préparé selon [9]], on obtient la méthyl-21 (D) hexatriacontanone-2.

Propriétés de la méthyl-21 (D) *hexatriacontanone*-2. — Cette cétone se présente sous forme d'une poudre incolore F 64-65°, sans pouvoir rotatoire mesurable ($C_{37}H_{74}O$, calculé %, C 83,07; H 13,94; trouvé %, C 82,78; H 13,69); semicarbazone F 110-113° ($C_{38}H_{77}ON_3$, calculé %, C 77,09; H 13,11; N 7,10; trouvé %, C 77,39; H 13,17; N 7,50).

La comparaison des données ci-dessous montre que la cétone F 79° obtenue par Takahashi à partir de l'acide corynolique ne peut avoir la structure (I) : il n'est donc pas possible d'en déduire la formule de l'acide corynolique.

	Cétone d'oxydation de l'acide corynolique [2].	Méthyl-21 hexatriacontanone-2	
		DL.	D.
Cétone libre, F (°C)	79	49-51	64-65
Semi-carbazone, F (°C)	75	104-105	110-113

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) 15e Communication sur les constituants des Corynebactéries; 14e Comm., J. Asselineau, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(2) H. Takahashi, *J. pharm. Soc. Japan*, 68, 1948, p. 292.

(3) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 884.

(4) S. Ställberg-Stenhagen, *Ark. Kemi, Min. Geol.*, 25 A, 1947, n° 10.

(5) *Cf.* B. C. L. Weedon, *Adv. org. Chem.*, 1, 1960, p. 1.

(6) Tous les pouvoirs rotatoires ont été mesurés dans le chloroforme.

(7) S. Ställberg-Stenhagen, *Ark. Kemi*, 1, 1949, p. 187.

(8) *Cf.* C. V. Wilson, *Org. Reactions*, 9, 1957, p. 332.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette,*
et *Laboratoire de Chimie biologique*
de la Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une propriété des thioamides primaires.* Note (*)
de MM. **Pierre Reynaud, Robert C. Moreau** et **Nguyen Hong Thu**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les thioamides primaires ($RCSNH_2$) non substitués fixent les halogénures d'alcoyles pour conduire à des sels de thioiminoesters (II). Étude de cette addition dans le cas de quelques thioamides aromatiques substitués ou non en para par des radicaux donneurs.

Si l'on compare la formule de la thiourée, bien connue pour donner des sels « d'isothiouronium » (I) avec celles des thioamides primaires, on peut s'étonner que l'addition des halogénures ou des sulfates d'alcoyles sur ces derniers n'ait fait l'objet d'aucune étude systématique.

(I) $$NH_2-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{R'X} \left[NH_2-C\begin{matrix}\nearrow S-R' \\ NH_2^+\end{matrix}\right]X^-$$

(II) $$R-C\begin{matrix}\nearrow S \\ \searrow NH_2\end{matrix} \xrightarrow{R'X} \left[R-C\begin{matrix}\nearrow S-R' \\ \searrow NH\end{matrix}\right]X$$

Bernthsen a cependant signalé dès 1878 [1] que le phénylthioacétamide fixait les iodures de méthyle et d'éthyle en donnant des composés à caractères de sels. Ce sont, à notre connaissance, les deux seuls exemples mentionnés par la littérature, qui relate par contre plusieurs cas d'addition sur les thioamides primaires mono ou disubstitués sur l'azote [2], [3], [4].

Nous avons observé que la fixation des halogénures d'alcoyles selon (II) se produit facilement et à froid avec l'iodure de méthyle. Il suffit de mettre en contact des quantités équimoléculaires des réactifs en solution acétonique anhydre pour voir cristalliser rapidement (1 à 2 h) les composés d'addition avec un excellent rendement; la combinaison avec le sulfate de méthyle nécessite 2 h de chauffage à reflux mais les rendements restent encore élevés. Avec l'iodure d'éthyle, ils diminuent sensiblement; avec l'iodure de propyle ou de butyle, ils deviennent très faibles ou nuls, même après chauffage à reflux de 2 h. Le bromure d'éthyle reste encore assez réactif. Le bromure de cyclohexyle, par contre, ne nous a pas donné de composé d'addition, même avec le thioanisamide le plus réactif de la série que nous avons étudiée.

Nous avons tenté, en mettant à profit les différences de réactivité de ces halogénures, d'apprécier le rôle de substituants donneurs d'électrons fixés en para sur la molécule du thioamide.

On pouvait prévoir, en effet, que ces groupements, en négativant le soufre du groupement thioamide, favoriserait l'attaque électrophile par le radical alcoyle de l'halogénure.

Rendements et points de fusion des sels $\left[Ar-C\begin{smallmatrix} \diagup S-R' \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} \right]^+ X^-$.

Halogénure d'alcoyle : R—X.

Ar (Ar—C(S)NH₂)	ICH_3.		IC_2H_5.		IC_3H_7.	IC_4H_9.	$Br-C_2H_5$.		$SO_4(CH_3)_2$.	
C_6H_5—....	80%	167°	42%	160°	Très faible	Très faible	40%	185°	82%	163°
$CH_3-O-C_6H_4$—....	95	174	59	153	»	»	64	162	78	144
$CH_3-C_6H_4$—....	79	200	38	178	»	»	37	188	71	147
$Cl-C_6H_4$—....	93	180	16	178	»	»	12	165	78	149

Nous avons observé que dans des conditions comparables, le méthoxyle semble le substituant plus actif.

Ces composés d'addition sont bien cristallisés et peuvent servir à caractériser les thioamides qui sont parfois huileux. Solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, leur solubilité dans les solvants organiques (acétone, éthanol, acide acétique) croît dans l'ordre thiobenzamide, *p*-méthylthiobenzamide, *p*-méthoxythiobenzamide et *p*-chlorothiobenzamide.

Leurs spectres infrarouge montrent une bande $-S-CH_3$ faible mais bien localisée et commune avec l'iodure de S-méthylisothiouronium (I) ($R' = CH_3$, $X = I^-$) à 667-670 cm^{-1}. La fixation du radical alcoylé a donc bien lieu sur le soufre. Leurs spectrogrammes montrent également une bande à 1575-1590 cm^{-1} trouvée par Goulden dans l'iodométhylate du thiobenzomorpholide et attribuée par lui à la liaison $C=\overset{+}{N}$ [4].

Les bases correspondant à ces sels se décomposent aussitôt en nitrile et mercaptan, surtout sous l'action de la chaleur. Les sels eux-mêmes sont peu stables à la chaleur (leurs points de fusion ont été pris au bloc Maquenne et sont instantanés).

On obtient de bonnes analyses en les lavant simplement à l'acétone après essorage et en évitant de les recristalliser. En solution aqueuse, ils ne tardent pas à dégager une odeur de thiol. Ce produit de décomposition confirme la liaison du soufre avec le radical de l'halogénure.

La réaction d'addition des halogénures d'alcoyles sur les thioamides primaires est une méthode de préparation des halogénures d'esters iminothioliques plus agréable et plus facile que celle qui met en œuvre la fixation des thiols sur les nitriles en milieu chlorhydrique anhydre [5], [6], [7]. Elle est sans doute moins générale car elle est limitée (par les rendements) à quelques halogénures d'alcoyles mais lorsqu'on recherche l'halogénure d'ester iminothiolique comme agent de synthèse intermédiaire, elle est plus rapide et avantageuse. Les dérivés rapportés ici sont nouveaux. Dans une prochaine publication nous étudierons leur réaction avec l'ammoniac et les différentes classes d'amines.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. Bernthsen, *Ann. Chem.*, 197, 1879, p. 341-351.

(2) M. Delépine, *Bull.*, (4), 9, 1911, p. 904.

(3) P. Chabrier et S. H. Renard, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1673.

(4) D. A. Peak et F. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4067.

(5) A. Pinner et F. Klein, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 11, 1878, p. 1825.

(6) E. Schmidt, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 47, 1914, p. 2645.

(7) R. H. Hartigan et J. B. Cloke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 709.

(Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés de quelques cétones arylaliphatiques à fonction acétylénique.* Note de MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque** et Mme **Line Mascrier-Demagny**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une série de nitriles du type R—C≡C—$(CH_2)_n$—C≡N (n = 3, 4 où 9; R = H, C_4H_9 ou CH_2—NC_5H_{10}) a été condensée avec le phényllithium en solvant éther, ce qui conduit aux cétones acétyléniques du type C_6H_5—CO—$(CH_2)_n$—C≡CR. Les deux fonctions de ces composés se prêtent à une hydrogénation sélective et l'hydratation des cétones acétylénique vrai engendre des dicétones dissymétriques de type C_6H_5—CO—$(CH_2)_n$—CO—CH_3.

Si les cétones α-acétyléniques, souvent accessibles par acylation des acétylures métalliques, sont assez bien connues [*voir* par exemple ([1]), ([2])], les homologues β et γ le sont moins ([3]), ([4]), tandis que les dérivés à fonctions éloignées :

(I) $$\mathrm{R—CO—(CH_2)_n—C \equiv CH} \qquad (n \geq 3)$$

ne paraissent pas avoir été étudiés.

Nous rapportons ici les premiers résultats d'une étude consacrée à ce dernier type de composés, dans la série aromatique: ils ont été abordés par réaction entre les nitriles acétyléniques et le phényllithium, selon l'équation

(II) $$\mathrm{R—C \equiv C—(CH_2)_n—CN + C_6H_5—Li \rightarrow R—C \equiv C—(CH_2)_n—\underset{\underset{\displaystyle N—Li}{\|}}{C}—C_6H_5}$$
$$\rightarrow \mathrm{R—C \equiv C—(CH_2)_n—CO—C_6H_5}$$
$$(n = 3,\ 4,\ 9;\ \mathrm{R = H,\ C_4H_9,\ CH_2—NC_5H_{10}}).$$

Les nitriles de départ ont été préparés à partir d'acétyléniques chlorés, par réaction avec l'iodure et le cyanure de sodium, en solvant hydroalcoolique.

$$\mathrm{R—C \equiv C—(CH_2)_n—Cl \rightarrow R—C \equiv C—(CH_2)_n—I \rightarrow R—C \equiv C—(CH_2)_n—C \equiv N.}$$

Nous avons ainsi obtenu, avec des rendements de 50 à 60 %, à partir des halogénures acétyléniques correspondants :

le pentyne-1 nitrile-5 ([5]) (n = 3; R = H); $É_{18}$ 75-78°;
l'hexyne-1 nitrile-6 ([5]) (n = 4; R = H); $É_{14}$ 87-93°;
l'undécyne-1 nitrile-11 (n = 9; R = H); $É_{0,8}$ 110-116°;
le nonyne-5 nitrile-9 (n = 3; R = Bu); $É_{12}$ 104-106°.

De plus, soumettant le pentyne-1 nitrile-5 à une réaction de Mannich, nous avons préparé le (N-pipéridyl)-1 hexyne-2 nitrile-6 (n = 3; R = CH_2—NC_5H_{10}), $É_{1,5}$ 138-139°.

Tous ces nitriles ont ensuite été opposés à un excès de phényllithium (rapport 2/1) préparé dans l'éther anhydre, selon le procédé classique; après addition d'eau, puis d'acide sulfurique 6 N, le mélange des deux phases est soumis à un chauffage de deux heures dans le but d'hydrolyser l'imine. Le rendement de cette condensation varie de 51 à 76 %, les meilleurs rendements étant obtenus avec les longues chaînes. De plus, nous avons constaté que la même réaction, effectuée avec le nitrile homologue saturé, se déroule avec un rendement meilleur que dans le cas du nitrile acétylénique; on ne peut donc exclure la possibilité d'une réaction secondaire intéressant la fonction acétylénique vrai, anomalie sur laquelle nous aurons sans doute à revenir.

Les cétones préparées répondent à la formule (I). Trois d'entre elles sont des acétyléniques vrais :

phényl-6 hexyn-1 one-6 ($n = 3$; R = H) (Rdt 50-60 %); $É_{13}$ 142-144°;
phényl-7 heptyn-1 one-7 ($n = 4$; R = H) (Rdt 51 %); $É_{1,5}$ 138-139°;
phényl-12 dodécyn-1 one-12 ($n = 9$; R = H) (Rdt 76 %) $É_{0,7}$ 180°; F 27°.

Elles présentent un net caractère cétonique : bande infrarouge vers 1690 cm^{-1} du CO conjugué au noyau aromatique, et formation de semicarbazones cristallisées. En outre, la fonction acétylénique vrai se manifeste par ses fréquences infrarouges (2 130 et 3 300 cm^{-1}) et peut être dosée par argento-acidimétrie (6).

Deux cétones acétylénique bisubstitué ont en outre été préparées :

la phényl-1 décyn-5 one-1 ($n = 3$; $R = C_4H_9$); Rdt 68 %; $É_1$ 168°;
la phényl-1 heptyn-5 (N-pipéridyl)-7 one-1 ($n = 3$; $R = CH_2—NC_5H_{10}$); Rdt 62 %; $É_{1,5}$ 194°. Chlorhydrate (acétate d'éthyle), F 122°.

A partir des cétones acétylénique vrai, nous avons obtenu par hydratation mercurique, des dicétones dissymétriques du type $C_6H_5—CO—(CH_2)_nCO—CH_3$:

phényl-1 hexane dione-1.5 ($n = 3$); F 64° [Fargher (7) indique 65°];
phényl-1 heptane dione-1.6 ($n = 4$); F 43°;
phényl-1 dodécane dione-1.11 ($n = 9$); F 68°.

Ces composés présentent deux fréquences infrarouges dues aux carbonyles : l'une vers 1 710 cm^{-1} (C=O non conjugué) et l'autre vers 1 680 cm^{-1} (C=O conjugué au noyau benzénique).

Enfin, nos cétones acétylénique vrai renfermant deux fonctions suceptibles d'hydrogénation, nous avons étudié les possibilités de réaliser sélectivement cette opération :

1° L'hydrogénation catalytique (nickel de Raney, température et pression ordinaires) fixe 2 mol d'hydrogène sur la triple liaison, sans discontinuité marquée, et n'attaque pas le carbonyle. La sélectivité de la réaction est mise en évidence par l'examen des spectres infrarouges (disparition des fréquences acétyléniques, persistance du carbonyle). En outre, nous avons vérifié dans le cas de la phényl-1 hexanone-1, que l'hydro-

génation de la cétone acétylénique et la condensation du pentane nitrile avec le phényllithium donnent un même produit (point de fusion mixte des semicarbazones).

2° La réduction sélective du carbonyle est possible par action de $AlLiH_4$; la fréquence C=O disparaît alors des spectres infrarouges qui conservent, en revanche, les bandes acétyléniques : le pourcentage de l'hydrogène acétylénique reste pratiquement inchangé.

La fonction alcool a été mise en évidence par voie chimique : à partir de la phényl-6 hexyn-1 one-6 nous avons ainsi obtenu le phényl-6 hexyn-1 ol-6 : $C_6H_5—CHOH—(CH_2)_3—C\equiv CH$ dont le naphtyluréthanne (ligroïne) fond à 82°.

Nous poursuivons actuellement l'étude des cétones acétyléniques décrites en les soumettant à de nouvelles réactions; et nous avons, par ailleurs, entrepris l'étude de cétones du même type en série hétérocyclique.

(1) Ch. Moureu et M. Brachin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 31, 1904, p. 343.
(2) R. B. Davis et B. H. Scheiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1675-1678.
(3) H. B. Henbest, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4536.
(4) J. Colonge et R. Gélin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 208-211.
(5) *Voir* par exemple : R. J. Ferrier et J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1435-1437.
(6) M. Miocque et J. A. Gautier, *Bull, Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 467.
(7) R. G. Fargher et W. H. Perkin Jr, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, p. 1353.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4 et mercapto-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4.* Note (*), de M. **Marcel Pesson** et Mlle **Simone Dupin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une méthode de synthèse des oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles substitués en 4 utilisant la condensation des S-méthylisothiourées N-N'-trisubstituées et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle. L'emploi de l'hydrazinodithiocarbonate de méthyle à la place de l'hydrazinocarbonate d'éthyle permet l'obtention des mercapto-3 dialcoylamino-5 triazoles substitués en 4.

Les oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4 substitués en 4 sont peu connus. En raison de l'intérêt pharmacodynamique possible de ces substances, nous avons été amenés à étudier leur synthèse. Nous décrivons ici un procédé permettant de préparer ces produits avec de bons rendements. Il s'agit en fait d'une extension de la méthode que nous avons précédemment décrite pour la préparation des oxy-3 triazoles-1.2.4 à partir des thioamides (1). Cette synthèse des oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles comporte essentiellement les temps suivants : *a.* la condensation d'un isothiocyanate et d'une amine secondaire fournit une thiourée N-N'-trisubstituée (I); *b.* cette thiourée, traitée par le sulfate de méthyle, conduit à la S-méthylisothiourée correspondante (II) qui, par action de l'hydrazinocarbonate d'éthyle (*c*) donne une carbéthoxyaminoguanidine (III) dont la cyclisation (*d*) par les solutions alcalines, conduit à un oxy-3 dialcoylamino-5 triazole-1.2.4 substitué en 4 par le radical de l'isothiocyanate utilisé au temps (*a*) :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>NH + S{=}C{=}N{-}R_1 \xrightarrow{(a)} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N{-}\underset{\underset{S}{\|}}{C}{-}NH{-}R_1\ (I) \xrightarrow[(b)]{SO_4Me_2} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N{-}\underset{\underset{SCH_3}{|}}{C}{=}N{-}R_1\ (II)$$

$$\xrightarrow[(c)]{H_2N{-}NH{-}COOC_2H_5} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N{-}C\begin{matrix}{=}N{-}NH{-}COOC_2H_5\\ \diagdown NH{-}R_1\end{matrix}\ (III)$$

$$\xrightarrow[(d)]{NaOH} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>N{-}C\begin{matrix}{=}N{-}N{=}\\ \diagdown N(R_1)\diagup\end{matrix}C{-}OH\ (IV)$$

Le temps (*a*) est toujours réalisé avec un rendement voisin de 80 %. Au cours d'une étude systématique, nous avons d'abord réalisé les temps (*c*) et (*d*), sans isoler l'isothiourée du temps (*b*) : la thiourée (I) est traitée, à l'ébullition, dans l'alcool par 1 mol de sulfate de méthyle et la solution

alcoolique du sel d'isométhylthiourée (II) ainsi obtenue, additionnée d'un excès d'hydrazinocarbonate d'éthyle, est chauffée plusieurs heures à reflux; après évaporation du solvant, reprise du résidu par HCl dilué et filtration, la carbéthoxyaminoguanidine (III) est précipitée par alcalinisation. La cyclisation (*d*) est aisément réalisée par chauffage de (III) avec une solution aqueuse de soude 2 N, l'oxytriazole est isolé, après refroidissement, par neutralisation de la solution alcaline. Ainsi, à partir de la N_1-phényl N_2-diméthylthiourée (F 135°), nous avons obtenu : la N_1-phényl N_2-diméthyl N_3-carbéthoxyaminoguanidine F 155° (calculé %, C 57,58; H 7,25; N 22,39; trouvé %, C 57,37; H 6,96; N 22,37) dont la cyclisation conduit à l'oxy-3 phényl-4 diméthylamino-5 triazole-1.2.4 F 176-178° (calculé %, C 58,51; H 5,92; N 27,44; trouvé %, C 58, 54; H 6,07; N 27,52); de même à partir de la N_1-phényl N_2-diéthylyhiourée, nous avons préparé successivement : la N_1-phényl N_2-diéthyl N_3-carbéthoxyaminoguanidine F 96-97° (calculé %, C 60,41; H 7,97; N 20,13; trouvé %, C 60,82; H 8,14; N 20,07) puis l'oxy-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 104° (calculé %, C 62,05; H 6,94; N 24,12; trouvé %, C 62,42; H 7,28; N 24,32).

L'isolement des carbéthoxyaminoguanidines (III) est parfois difficile, il est alors possible de réaliser la cyclisation sur le produit brut de la réaction (*c*), mais, dans ces conditions, les rendements sont variables d'un essai à l'autre. Nous avons constaté par la suite qu'il y a intérêt à isoler les isothiourées intermédiaires (II) qui sont, en général suffisamment stables pour être purifiées par distillation ou cristallisation. Les rendements du temps (*b*) sont alors voisins de 80 %. Pour que la condensation des isothiourées (1 mol) et de l'hydrazinocarbonate d'éthyle (1 mol) ait lieu avec de bons rendements, il est nécessaire d'opérer à température élevée (120-130°) et en présence d'un agent acide (acide acétique : 1 mol); dans ces conditions, les temps (*c*) et (*d*) ont lieu simultanément et l'on obtient directement les oxy-3 dialcoylamino-5 triazoles-1.2.4, avec des rendements toujours supérieurs à 60 %, souvent voisins de 80 %. Ainsi, la condensation de l'hydrazinocarbonate d'éthyle avec la N_1-phényl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_{1,5}$ 120°) a donné l'oxy-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 (Rdt 79 %); avec la N_1-phényl N_2-dibutyl S méthylisothiourée ($É_{1,5}$ 160°), l'oxy-3 phényl-4 dibutylamino-5 triazole-1.2.4 F 90° (Rdt 86 %) (calculé %, C 66,63; H 8,39; N 19,43; trouvé %, C 66,75; H 8,47; N 19,63); avec la N_1-cyclohexyl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_2$ 114-116°), l'oxy-3 cyclohexyl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 120° (Rdt 64 %) (calculé %, C 60,47; H 9,3; N 23,51; trouvé %, C 60,55; H 9,34; N 23,3); avec la N_1-parachlorophényl N_2-diéthyl S-méthylisothiourée ($É_1$ 135-138°), l'oxy-3 parachlorophényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 158° (calculé %, C 54,03; H 5,82; N 21,01; Cl 13,32; trouvé %, C 54,08; H 5,26; N 21,28; Cl 13,18).

Ces techniques nous ont permis, en remplaçant l'hydrazinocarbonate d'éthyle par l'hydrazinodithiocarbonate de méthyle, de préparer des

mercapto-3 aryl-4 dialcoylamino-5 triazole-1.2.4 que nous n'avions pu précédemment obtenir par condensation des aryl-4 thiosemicarbazides et des N-dialcoylcarbamates d'alcoyls ([2]). Ainsi, selon le premier procédé décrit nous avons pu obtenir ,successivement : à partir de la N_1-phényl N_2-diméthylthiourée, la N_1-phényl N_2-diméthyl N_3-méthyldithiocarbamidoguanidine F 172° (déc.) calculé %, C 49,25; H 6,01; N 20,83; S 23,86; trouvé %, C 49,63; H 5,66; N 21,09; S 23,7), puis le mercapto-3 phényl-4 diméthylamino-5 triazole-1.2.4 F 185° (calculé %, C 54,54; H 5,45; N 25,44; S 14,53; trouvé %, C 55,01; H 5,73; N 25,57; S 15); à partir de la N_1-phényl N_2-diéthylthiourée, la N_1-phényl N_2-diéthyl N_3-méthyldithiocarbamidoguanidine F 146° (déc.) calculé %, C 52,69; H 6,8; N 18,91; trouvé %, C 53,25; H 6,94; N 18,9) dont la cyclisation alcaline conduit au mercapto-3 phényl-4 diéthylamino-5 triazole-1.2.4 F 211° (calculée %, C 58,05; H 6,5; N 22,57; trouvé %, C 58,17; H 6,59; N 22,69).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) M. PESSON, Mlle S. DUPIN et M. ANTOINE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 992.

([2]) M. PESSON, G. POLMANSS et Mlle S. DUPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1677.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Nouvelles données sur le marno-calcaire de Brie et sur l'origine de la meuliérisation de cette formation.* Note (*) de M. **André Prost**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les analyses sédimentologiques des argiles du marno-calcaire de Brie et de la meulière permettent de dire que le marno-calcaire apparaît comme une formation de croûte calcaire en climat semi-aride, accompagnée de phénomènes éoliens importants. L'illite du sédiment, détruite après le dépôt par circulation d'eau, a libéré la silice, source de la meulière, et l'hydroxyde d'aluminium en se recombinant a donné la kaolinite.

A la suite de travaux poursuivis sur les formations continentales du Sannoisien supérieur en Ile-de-France, j'ai constaté les faits suivants :

1° La granulométrie montre que les apports détritiques grossiers (200 μ et au-delà) ne représentent que 2 à 5 % des résidus siliceux supérieurs à 35 μ. C'est au total un sédiment très fin; les dimensions médianes de la fraction détritique totale sont comprises entre 35 et 100 μ.

Cette fraction est constituée de deux stocks :

— un stock de sablons dont le faciès granulométrique est hyperbolique [1]; l'indice d'évolution *n* a des valeurs variant entre — 2,8 et — 5;

— un stock argileux dont l'indice d'évolution est compris entre 0 et — 1 : c'est donc un faciès parabolique de sédiment en cours d'évolution, et non pas un dépôt par décantation pour la fraction argileuse.

2° L'analyse lithologique et morphoscopique des sables donne les résultats ci-dessous :

— une proportion exceptionnelle pour le Tertiaire du bassin parisien de grains de sable ronds-mats (20 %);

— la présence de quartz émoussés luisants cassés par le choc, ce qui leur donne un aspect picoté;

— une très faible quantité de minéraux lourds représentés essentiellement par la muscovite dont la proportion croît avec les petites dimensions, pour atteindre un maximum vers 90 μ.

Cet ensemble de faits témoigne d'une éolisation importante.

Il faut noter également un pourcentage important de granules d'opale, constituant parfois, en dessous de 100 μ, 70 % du résidu siliceux.

3° La teneur en calcaire va de 90 %, à la base de la formation, à 50 % vers le sommet, jusqu'à être pratiquement nulle dans les argiles rouges avoisinant la meulière. La teneur en oxyde de fer évolue en sens inverse, allant de 0,1 à 5 % environ dans la partie supérieure.

4° Les dosages complexométriques du magnésium ont confirmé l'absence ou l'extrême rareté de cet ion, que L. Cayeux [2] signalait comme un phénomène remarquable pour un sédiment lacustre.

Cette série d'observations permet d'apporter de nouvelles précisions sur l'origine du marno-calcaire de Brie.

Il n'y a aucune évidence de dépôt dans le fond d'un lac : le tout évoque plutôt une formation de croûte calcaire d'origine physicochimique par percolation temporaire de l'eau, dans toute la dépression que constituait à l'époque l'Est et le Sud-Est de Paris, à la place et au-delà des lagunes du Sannoisien inférieur. A cette formation calcaire, venaient se mélanger constamment des apports sablo-limoneux éoliens.

Il y avait sans doute des cuvettes localisées, du type des daïas sahariennes mais où la présence d'eau était plus constante, ce qui explique la répartition très nette des gîtes fossilifères d'espèces dulcaquicoles; la rareté relative de celles-ci et l'absence curieuse des restes de poissons suggère toutefois des dessèchements temporaires.

La diminution de la teneur en calcaire vers le sommet peut s'expliquer par une circulation d'eau, postérieure au dépôt qui a eu deux conséquences :

— La formation d'un karst, bien visible en coupe à Chevilly-Larue, où il est fossilisé par la meulière, mais peu sensible ordinairement en surface, là encore le phénomène est connu sur le plateau des Daïas, vers Laghouat;

— la formation de la meulière elle-même.

En effet, on note toujours, dans les deux types de sédiments, la présence simultanée de kaolinite et d'illite, et occasionnellement de palygorskite. Mais selon qu'on a affaire au marno-calcaire proprement dit ou à l'argile à meulière, la proportion des deux constituants change : l'illite, dans les diffractogrammes, a une intensité de raies deux fois supérieure à celle de la kaolinite dans le marno-calcaire, tandis que dans l'argile à meulière c'est l'inverse.

On peut donc conclure à une augmentation notable du pourcentage de kaolinite dans l'argile à meulière.

Tout se passe comme si l'illite était altérée par l'eau sous climat semi-aride, libérant de la silice sous forme d'opale. L'hydroxyde d'aluminium, qui n'apparaît pas actuellement dans les spectres de rayons X a dû se recombiner en donnant naissance à la kaolinite, d'où le caractère précité des argiles à meulière.

L'opale libérée observée dans le résidu siliceux est à l'origine de la meulière calcédonieuse, ce qui est prouvé par la proportion nettement inférieure des grains d'opale dans le sable résiduel des argiles à meulière.

La meulière ne serait donc pas le résultat de la silicification du calcaire par un gel de silice précipité, mais la conséquence de la destruction de l'illite par l'eau.

Ainsi est expliquée la coexistence constante de la meulière et de l'argile.

En résumé, la circulation d'eau altère l'illite, transforme la silice et dissout le calcaire du sédiment originel, qui a été plus ou moins enlevé. Si la dissolution n'est pas trop importante, le banc de meulière est à peu près régulier, mais dans le cas d'une dissolution totale, comme en Brie

française, la meulière forme des chaos noyés dans l'argile, sans trace du litage initial.

Le phénomène de meuliérisation commence immédiatement après le dépôt du marno-calcaire et se poursuit tant que les conditions climatiques semi-arides continuent.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) A. Rivière, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2917.

(2) L. Cayeux, *Roches sédimentaires de France, Roches siliceuses*, 1929, p. 632.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOCHIMIE. — *Détermination semi-quantitative de l'arsenic dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Jean Wyart.

L'arsenic (As^{5+}) est séparé par un solvant composé d'acétone, d'hexone, d'acide nitrique et d'eau, et révélé par l'iodure de potassium. L'application de cette méthode à la recherche de l'arsenic dans les minéraux permet d'évaluer jusqu'à 10.10^{-6} de cet élément. Le solvant que nous proposons permet également de séparer entre elles les valences 3 et 5 de l'arsenic.

Cette méthode de séparation est basée sur la solubilité de l'arsenic (As^{5+}), en solution nitrique N, dans un solvant composé d'acétone, d'hexone ou (méthylisobutylcétone), d'acide nitrique et d'eau. Le réactif utilisé pour révéler l'arsenic est une solution aqueuse d'iodure de potassium. Dans nos conditions d'expérience, l'arsenic se manifeste sous forme d'une bande brune. Cette coloration est due à l'iode libéré par l'action de l'arsenic (As^{+5}) sur l'iodure de potassium [1]. Le dosage s'effectue en comparant les colorations obtenues avec des colorations étalons.

Ce solvant nous permet de séparer As^{5+} d'un grand nombre d'éléments. Dans le tableau ci-dessous nous indiquons la valeur des R_f et les colorations obtenues avec certains éléments.

Solvant : acétone RP, 50 ml; hexone technique, 40 ml; acide nitrique D 1,33, 10 ml; eau, 10 ml.

Réactif : solution aqueuse à 3 % d'iodure de potassium.

Les éléments sont en milieu nitrique N. Les gouttes sont séchées 5 mn à 35° avant la séparation.

Éléments.	R_f.	Couleur.
Fe	0,05	Brun
Cu	0,08	»
Pb	0,08	Jaune
Ni-Co	0,08	Néant
As^{III}	0,25	»
Ge^{IV}	0,30	»
Se-Te	0,35	Brun
P^{V}	0,54	Néant
As^{V}	0,57	Brun
Bi	0,77	Orange
U-Th	1	Néant
Hg^{II}	1	»

Remarques. — Le temps que met à apparaître la coloration brune provenant de l'iode libéré par l'action de As^{5+} sur l'iodure de potassium sera fonction de la teneur en arsenic. Le délai maximal pour voir apparaître la coloration correspondant à 10.10^{-6} d'arsenic est de 2 à 3 mn.

Essais pratiques et résultats. — Nos essais ont été effectués sur des minéraux très divers : sulfures, sulfosels, phosphates et vanadates. Nous donnons dans le tableau ci-dessous quelques résultats et nous donnons également pour certains minéraux les valeurs trouvées par analyse spectrographique :

Minéraux.	Origine.		Chromatographie. (%).	Spectrographie. (%).
Chalcolite $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2$, 2 à $8H_2O$..	Limouzat (Haute-Loire)	niveau 80	0,20	0,25
» » » » ..	»	» 120	0,25	0,30
» » » » ..	»	» 120	0,30	–
» » » » ..	»	» 200	0,20	–
Tétraédrite $(Cu, Fe)_{12}$, Sb_4S_{13}..........	Kapnik		0,75	–
Jamesonite $(Pb_4FeSb_6S_{14})$.............	Cornouailles		0,15	0,15
Polybasite $(Ag, Cu)_{16}Sb_2S_{11}$	Mexique (Sonora)		0,25	–
Descloizite (Zn, Cu) $Pb(VO_4)$ OH	Sud-Ouest Africain		0,75	0,80
Mottramite (Cu, Zn) $Pb(VO_4)$ OH	Sud-Ouest Africain		0,90	1
Pyrargyrite (Ag_3SbS_3).................	Andreasberg		0,12	–
Bournonite (Pb, Cu, SbS_3)	Cornouailles		0,40	–

Nous avons également appliqué cette méthode de séparation à la détermination de As^{3+} dans les arsénites naturels, après avoir mis au point une méthode d'attaque qui permet de conserver l'arsenic sous sa valence primitive. Nous attaquons les composés naturels d'arsenic (As^{3+}) par la soude diluée 10 % en chauffant doucement jusqu'à dissolution complète sans aller à sec. On ajoute ensuite de l'acide nitrique concentré jusqu'à obtention de la neutralité. As^{3+} se conserve sans dissociation en milieu de soude diluée. En milieu nitrique dilué on observe une oxydation lente.

Nos essais pratiques ont été effectués sur la « reinérite » (2), un arsénite de zinc $[Zn_3(As_2O_3)_2]$ et sur un minéral probablement nouveau en cours d'étude au BRGM qui serait un silicoarsénite de fer et de plomb. Dans ces deux cas il nous a été possible à l'aide de la méthode que nous présentons de prouver que l'arsenic était présent sous la forme As^{3+}. Nous avons choisi l'hypophosphite de sodium pour révéler As^{3+}.

Cette méthode de séparation peut être appliquée au dosage du mercure dans les sulfures et les sulfosels par la diphénylcarbazone (4).

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) R. Delaby et J. Gauthier, *Analyse qualitative minérale*, 1950, p. 53.

(2) B. H. Geier et K. Weber, *Neues Jb. mineral, Mh.*, 1958, p. 160-167.

(3) F. H. Pollard et J. F. W. Mc Omie, *Chromatographic methods of inorganic analysis*, 1955, p. 47.

(4) F. Feigl, *Spot tests in inorganic analysis*, 1958, p. 64.

(*Centre d'Études nucléaires, Fontenay-aux-Roses.*)

CYTOLOGIE. — *Deux nouvelles formules chromosomiques où n dépasse 100 chez les Lycænidæ (Lépidoptères Rhopalocères).* Note (*) de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans la famille des *Lycænidæ*, on connaissait jusqu'à présent quatre formules à plus de 100 chromosomes (1). Elles ont été trouvées dans les espèces suivantes :

Agrodiætus dolus Hb. (Aveyron) :
$n = ca$ 124-125 (Spermat. I), 5 indiv.

Lysandra argester Bergstr. (Sierra Nevada) :
$n = ca$ 131-134 (Spermat. I), 4 indiv.

Lysandra argester Esp. (Pyrénées, Alpes) :
$n = ca$ 147-151 (Spermat. I), 6 indiv.

Lysandra nivescens Kef. (Espagne) :
$n = ca$ 190-191 (Spermat. I), 10 indiv.

Dans cette famille, par contre, aucune formule n'était connue entre $n = 90$ (*Lysandra coridon* Poda, *Agrodiætus riparti* Frey. et *A. fabressei* Obth.) et $n = ca$ 124-125 (*A. dolus* Hb.), alors que presque tous les nombres inférieurs à 90 ont déjà été trouvés, et cela jusqu'à $n = 10$ (*Agrodiætus posthumus* Christ.).

L'absence de garnitures chromosomiques situées entre 90 et 124 restait donc un dernier argument utilisable en faveur de la polyploïdie pour expliquer les nombres élevés chez les Lépidoptères.

Cet argument disparaît maintenant, comme il fallait s'y attendre du reste. On sait, en effet, que les chromosomes des Lépidoptères sont généralement d'autant plus petits qu'ils sont plus nombreux, ce qui n'évoque pas du tout des cas de polyploïdie. Or, en ce qui concerne les deux caryotypes intermédiaires entre 90 et 124 qui viennent d'être découverts en Iran (2), les figures 1 et 2 montrent que leurs chromosomes sont, dans ce cas également, de dimensions très réduites (exception faite des chromosomes centraux).

Ces deux nouvelles formules ont été définies chez les espèces suivantes du genre *Agrodiætus*.

Agrodiætus pfeifferi Brandt (Ardekan, Fars, Iran, 2 600 m) :
$n = 107$ (Spermat. I) (*fig.* 2), 1 indiv.

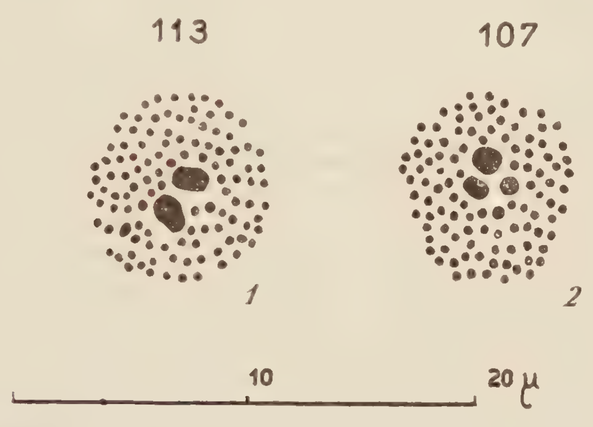
Agrodiætus ardschira Brandt (Ardekan, Fars, Iran, 2 600 m) :
$n = 113$ (Spermat. I) (*fig.* 1), 1 indiv.

Du point de vue systématique, la découverte de ces deux types particuliers de garnitures chromosomiques permet, d'autre part, de préciser la valeur taxinomique et la position de *A. pfeifferi* et *A. ardschira* parmi les nombreuses espèces du genre *Agrodiætus*, que leurs genitalia ne permettent pas de séparer la plupart du temps.

1. *A. pfeifferi* Brandt. — Cette forme avait été décrite à l'origine comme bonne espèce par Brandt ([3]). Pourtant, dans sa récente révision du genre *Agrodiætus*, Forster ([4]) en fait une sous-espèce d'*Agrodiætus damone* Esp. Mais, en fait, si l'on se réfère aux caractères de coloration, on serait plutôt tenté d'y voir un représentant d'*A. actis* H. S. dans les montagnes du sud de l'Iran.

Or, j'ai montré ([5]), que la sous-espèce *A. actis firdussi* Forst. possède les formules $n = 31$, 32 et 33 dans l'Elbourz, au nord de l'Iran.

Quant à *A. damone*, il présente la formule $n = 16$ (de Lesse sous presse) chez deux populations d'Asie Mineure (d'Akchehir, puis Kayseri), dont la première au moins est attribuée à cette espèce par Forster ([4]).



Plaques équatoriales de la première division de maturation (Spermatocytes I).
Fig. 1 : *Agrodiætus ardschira* Brandt ($n = 113$).
Fig. 2 : *A. pfeifferi* Brandt ($n = 107$).

A. pfeifferi, avec $n = 107$ chromosomes, paraît donc constituer une bonne espèce bien séparée de *damone* comme d'*actis*.

2. *A. ardschira* Brandt. — Cette forme avait été décrite également comme bonne espèce à l'origine ([3]), et est restée considérée comme telle par la suite. Sa formule particulière confirme ce point de vue. D'autre part, son nombre élevé de chromosomes la rapproche, semble-t-il, des espèce du groupe de *riparti* (auquel la rattache sa coloration brune en dessus chez le mâle), qui présentent également des formules à nombre élevé : *A. demavendi* Pfeif. ($n = 67$ à 74 et 76), *A. admetus* Esp. ($n = 77$ à 80), *A. riparti* Frey. et *A. fabressei* Obth. ($n = 90$).

Enfin, sur le plan biogéographique, la découverte, chez *Agrodiætus pfeifferi* et *A. ardschira*, de deux formules bien particulières jusqu'à présent inconnues, souligne le caractère endémique de la faune lépidoptérologique dans les massifs situés au nord-est de Chiraz.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) DE LESSE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 514.

(2) Grâce à une subvention accordée par le C. N. R. S., et à l'aide fournie, en Iran, par l'Université de Téhéran (Professeur Mofidi).

(3) *Ent. Rdsch.*, 55, 1938, p. 671-675.

(4) *Zeit. Wien. ent. Ges.*, 41, 1956, p. 55 et 59.

(5) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12, 2, 1960, p. 30.

(*Laboratoire d'Entomologie du Muséum national d'Histoire naturelle*, 45 bis rue de Buffon-Paris 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Caractères morphologiques d'explants hypophysaires cultivés* in vitro. Note (*) de MM. **Jean-Lambert Pasteels** et **Jacques Mulnard**, présentée par M. Robert Courrier.

Des explants d'hypophyse de Rat adulte, cultivés pendant une à trois semaines, se caractérisent par l'atrophie progressive des cellules α et des deux catégories de cellules gonadotropes. Au contraire, des cellules érythrosinophiles se multiplient de façon intense, s'hypertrophient et présentent, bien que peu chromophiles, tous les signes d'une forte activité sécrétoire. Ces cellules hypertrophiées constituent la majeure partie de la zone de croissance épithéliale périphérique.

La plupart des auteurs qui ont étudié *in vitro* des explants d'antéhypophyse de mammifères, que ce soit en cultures de tissus ou en cultures organotypiques, signalent après quelques jours une dégranulation plus ou moins poussée des cellules glandulaires ([1]) à ([7]). Toutefois, des cellules chromophiles pourraient persister après plusieurs semaines ([2]), ([4]), ([5]), ([7]). Mais la catégorie à laquelle elles appartiennent est trop souvent mal précisée.

Dans les essais qui font l'objet de cette Note, nous avons préféré recourir à la méthode des cultures de tissus pour les raisons suivantes :

Dans les conditions où nous avons opéré, la distinction entre l'explant lui-même et la zone de croissance périphérique est aisée. On peut ainsi départager les cellules qui se multiplient *in vitro* de celles qui survivent simplement. De plus, la croissance périphérique s'effectue en voiles épithéliaux fort propices à l'étude cytologique. Ceux-ci manifestent une activité mitotique intense qui, pour nous, constitue un critère de bonne santé des cultures. Enfin l'existence d'une activité endocrinienne justifie encore davantage la méthode employée.

Nos recherches ont porté sur 72 cultures qui proviennent de six hypophyses de rats mâles de 3 mois $\pm$ 15 jours. A l'exception de quelques essais pratiqués dans d'autres conditions, nous les avons réalisées sur plasma coagulé de coq, en goutte pendante, dans un milieu liquide constitué de sérum de cheval, d'extrait d'embryon de poulet et de solution de Tyrode. La proportion la plus favorable à la croissance épithéliale correspond à 25 % de sérum de cheval, 5 % d'extrait embryonnaire et 70 % de solution de Tyrode. Une proportion plus élevée d'extrait embryonnaire nous a paru favoriser la croissance fibroblastique au détriment des voiles épithéliaux. Le renouvellement du milieu est effectué au moins deux fois par semaine, la durée totale de la culture a varié entre une et trois semaines.

Les explants, étudiés sur coupes sériées, se caractérisent par l'involution profonde des cellules α, la dégranulation et l'involution progressives des deux catégories de cellules gonadotropes. Cependant, même à l'issue d'une culture de trois semaines, l'atrophie de ces dernières n'est pas totale.

L'involution des cellules β s'accompagne d'une vacuolisation bien distincte toutefois de celle qu'on observe au niveau d'éléments gonadotropes hypertrophiés par la castration. Dans nos cultures il s'agit indubitablement d'un phénomène dégénératif. Par contre, d'autres éléments présentent une hypertrophie évidente et prédominent dans les explants. A première vue, ces cellules offrent un aspect chromophobe. Elles contiennent cependant de fines granulations, surtout bien visibles dans les régions périphériques. Lorsque les cultures sont colorées par la méthode tétrachrome d'Herlant (8) ces granulations manifestent une affinité élective pour l'érythrosine comme celles des éléments ε dans une hypophyse *in situ*.

Ces mêmes cellules constituent également la presque totalité des éléments épithéliaux de croissance périphérique. On les retrouve aussi sous forme de cellules épithéliales mobiles et isolées comparables à celles déjà décrites par Kasahara (1). Comme cet auteur, nous avons observé qu'elles pouvaient former de véritables plasmodes.

Dans les voiles de croissance périphérique, la chromophilie de ces éléments demeure modérée. Il n'est donc pas étonnant qu'ils aient été décrits jusqu'à présent comme « cellules acidophiles dégranulées ». Cependant leur teneur en granulations érythrosinophiles ne décroît nullement avec la durée de la culture, bien au contraire. Selon toute vraisemblance, nos résultats concordent donc avec ceux de Guillemin et Rosenberg (10) qui, les seuls à notre connaissance, ont décrit la différenciation de cellules acidophiles, colorables par l'azocarmin dans la zone de croissance périphérique de cultures d'hypophyse.

Ces cellules érythrosinophiles manifestent les affinités tinctoriales des éléments ε, qui, chez le Rat normal, sécrètent la prolactine (9). Soulignons qu'*in vitro*, elles se multiplient et s'hypertrophient de façon considérable. Le développement important de leur ergastoplasme et de leur appareil de Golgi suggère une importante activité sécrétoire.

Pour pouvoir affirmer qu'il s'agit réellement de cellules ε hypertrophiées, comme dans une greffe d'hypophyse (11), (12), (13), il restait à démontrer que l'hypophyse sécrète de la prolactine de façon autonome *in vitro*. Cette vérification a été pratiquée avec succès : elle doit faire l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) S. Karasaha, *Arch. f. exp. Zellforsch.*, 18, 1935, p. 42.
(2) P.-J. Gaillard, *Protoplasma*, 28, 1937, p. 1.
(3) P.-J. Gaillard, *Symp. Soc. exp. Biol.*, 2, 1948, p. 139.
(4) W. C. Cutting et M. R. Lewis, *Arch. f. exp. Zellforsch.*, 21, 1938, p. 523.
(5) P. N. Martinovitch, *J. Embryol. exp. Morph.*, 2, 1954, p. 25.
(6) A. Petrovic et J. Lavillaureix, *Acta Anatomica* (Bâle), 31, 1957, p. 583.
(7) A. Petrovic, 11 *th Annual Meeting for Tissue Cult. Assoc.*, Chicago, 1960, p. 36.
(8) M. Herlant, *Bull. Micr. Appl.*, 10, 1960, p. 37.
(9) M. Herlant et J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2625.

(10) R. Guillemin et B. Rosenberg, *Endocrinology*, 57, 1955, p. 599.
(11) A. E. Sanders et E. G. Rennels, *Z. Zellforsch.*, 49, 1959, p. 263.
(12) M. Herlant, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1170.
(13) R. Courrier, A. Colonge, M. Herlant et J.-L. Pasteels, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 645.

(*Faculté de Médecine, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La pseudogestation à répétition chez les rattes séniles.* Note (*) de M. **Pierre Ascheim**, présentée par M. Robert Courrier.

Les vieilles rattes Wistar présentent des pseudogestations à répétition (PGR) qui augmentent avec l'âge. Ces PGR sont authentifiées par la réalisation de déciduomes traumatiques et l'aspect des récepteurs. Elles sont dues à la sécrétion de prolactine d'une hypophyse (souvent tumorale) en déconnexion partielle. L'action de la lumière permanente sur l'hypothalamus induit un œstrus permanent chez ces rattes séniles en PGR.

A partir de l'âge de 12 à 15 mois, la fécondité des rattes diminue, les accouplements se font moins souvent, les cycles œstraux réguliers cessent. Tous les auteurs sont d'accord sur ces faits, de même que sur leur succession dans l'ordre indiqué.

Mais comment les cycles deviennent-ils irréguliers, par quoi sont-ils remplacés, à quels modes régulateurs centraux correspondent ces effets périphériques? Certains auteurs ([1]) à ([3]) insistent sur l'œstrus permanent (OP) qui caractérise environ les 2/3 de leurs animaux de 17 mois et peut persister, mais avec une fréquence qui diminue, jusqu'à 30 mois. Les ovaires sont alors dépourvus de corps jaunes. D'autres auteurs insistent au contraire sur la présence de corps jaunes volumineux ([4]), ([5]), d'une mucification vaginale ([4]) et d'une cornification vaginale apparaissent à des intervalles très irréguliers ([6]).

Nous avons suivi depuis 1959 les rattes Wistar âgées de notre élevage et d'autres Wistar de provenance commerciale : *a.* par des frottis vaginaux (ainsi un groupe de 50 animaux au départ subit des frottis 6 fois par semaine depuis 12 mois, à partir de 15 mois d'âge) : *b.* par des explorations macroscopiques fréquentes des ovaires; *c.* par l'examen histologique des organes intéressés; *d.* par diverses interventions expérimentales. Nous avons pu ainsi constater chez nos animaux les possibilités suivantes d'évolution, en fonction du temps :

cycles réguliers et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → œstrus permanent (OP) et mort intercurrente;

cycles réguliers → OP → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → OP → pseudogestation à répétition (PGR) et mort intercurrente;

cycles réguliers → OP → PGR → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare);

cycles réguliers → PGR et mort intercurrente;

cycles réguliers → PGR → atrophie ovarienne et mort intercurrente (rare).

En outre, l'OP peut être précédé, suivi ou interrompu par de courtes périodes d'apparence cyclique d'après le frottis vaginal, mais qui sont des « cycles » en réalité anovulatoires (« séquences pseudocycliques » d'Everett). Cette Note rapporte quelques faits relatifs à la PGR sénile.

1. Comme l'indique le schéma évolutif donné plus haut, la fréquence de cet état n'est fonction que de l'âge, lorsque d'autres facteurs, tels que la souche, l'alimentation, l'environnement restent fixes.

Ainsi, le nombre d'animaux séniles à pseudogestation « spontanée » et répétitive est de 76 animaux sur 163 observés, mais ne fournit aucun renseignement utile. Par contre, les pourcentages en donnent : la proportion des PGR est d'environ 16 % à 15 mois, 28 % à 20 mois, 40 % à 23 mois, 70 % au-delà de 27 mois [11]. La proportion des OP (42 % à 15 mois, 64 % à 20 mois, 52 % à 23 mois, environ 10 % au-delà de 27 mois) est assez comparable à celle donnée par S. Bloch.

D'autre part, si la plupart des PGR étaient déjà dans cet état lors du premier examen, 22 animaux sur les 76 ont été suivis dès avant l'installation de la PGR. La majorité d'entre elles passe de cycles réguliers à la PGR, mais 5 présentent des périodes d'OP avant l'installation de la PGR. Nous y reviendrons.

2. Cette PGR se caractérise :

a. Par l'aspect du frottis vaginal. Un œstrus intervient tous les 12 à 14 jours. Assez souvent, les PGR durent plus longtemps : 18, 23 voire 30 jours, surtout chez des animaux très âgés. Le diœstrus est sans particularités. Par contre, l'œstrus peut être fugace, vite dépassé. Ceci est encore le fait des rattes âgées de plus de 27 mois. On observe parfois un cycle de 4 ou 5 jours intercalé entre deux pseudogrossesses. L'œstrus qui termine une pseudogestation et inaugure la suivante s'accompagne d'une ovulation : 5 fois sur 6, j'ai trouvé des œufs tubaires le lendemain de l'œstrus.

b. Par la morphologie qui sera décrite en détail ailleurs. Les ovaires, les glandes mammaires et le vagin ont l'aspect correspondant à la lactation. Pour l'ovaire, les corps jaunes de 1,4 ou 1,5 mm de diamètre coexistent avec les stigmates de sénilité classiques. Signalons quelques rares déciduomes spontanés. L'hypophyse est toujours volumineuse, parfois tumorale et hémorragique; sa cytologie fera l'objet d'une étude particulière en collaboration avec J. L. Pasteels.

c. Expérimentalement, on provoque l'apparition d'un déciduome traumatique par passage d'un fil dans la lumière utérine le 4e ou 5e jour après un œstrus (9 déciduomes sur 9 essais). Deux fois les fils ont été placés, sans succès, à un autre moment : les 10° et 13e jours de frottis constamment en dioestrus, le début des PG n'étant pas connu.

d. Il faut signaler encore un comportement particulier de ces rattes séniles à PGR : elles essaient de transporter leurs compagnes en les attrapant par la peau du cou, sans les mordre, comme font les rattes allaitantes avec leurs petits.

e. La courbe de poids des 22 animaux « évolutifs » ayant abouti à une PGR montre que 16 fois, le poids a augmenté (de 10 à 40 g, moyenne : 20 g) lors du passage à la PGR, 5 fois il est resté stable.

3. La PGR est donc une éventualité fréquente chez des rattes suffisamment âgées, occupant le dernier tiers de leur vie; la plupart des animaux en PGR observés meurent dans cet état; quelques-uns seulement passent au stade de l'atrophie ovarienne. Cette PGR est conditionnée, en tant que pseudogestation, par la sécrétion hypophysaire de LTH (ou prolactine), comme en témoigne l'aspect cytologique de cette glande. On sait qu'expérimentalement, la sécrétion de LTH peut se faire de façon autonome, sans contrôle hypothalamique. Chez les rattes séniles, cette autonomie de la fonction LTH joue un rôle important. Mais, en outre, le caractère « répétitif » de cette PG implique un certain maintien des liaisons hypothalamo-hypophysaires, permettant aux substances hypothalamiques d'assurer la décharge, à périodicité longue, de LH. La PGR sénile évoque les résultats ([7]), ([8]), ([9]) obtenus par greffe hypophysaire chez des animaux entiers ou hémi-hypophysectomisés, ou le comportement des rattes porteuses de tumeurs à prolactine ([10]).

4. Insistons pour terminer sur deux points importants : *a.* en exposant des PGR à l'éclairage permanent, nous avons obtenu 6 fois sur 7 des OP vérifiés par frottis et inspection ovarienne. Soustraits à cet éclairage, les cinq survivants reviennent à l'état de PGR. Par contre, nous n'avons jamais observé dans l'évolution spontanée de nos rattes séniles un OP succédant à une PGR; *b.* ce qui nous semble toutefois plus étonnant, c'est que des rattes séniles en OP entrent spontanément en PGR. Un cycle normal de 4,5 jours assure parfois la transition ([12]); souvent, celle-ci se fait directement et sans particularités visibles. Or, pendant la période d'OP sénile, aucune décharge de LH n'a eu lieu. Mais, qu'on implique un défaut de sécrétion du LH hypophysaire, une déficience hypothalamique en facteur de décharge de LH ou une interruptoin du passage vasculaire hypothalamo-hypophysaire, il faut bien admettre une lésion temporaire, réversible, puisque la PGR requiert de nouveau une décharge en LH.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) S. A. Asdell et M. F. Crowell, *J. Nutrit.*, 10, 1935, p. 13.

([2]) J. W. Everett, *Endocrinology*, 25, 1939, p. 123; 27, 1940, p. 681.

([3]) S. Bloch et E. Flury, *Gynaecologia*, 147, 1959, p. 414.

([4]) J. M. Wolfe, *Amer. J. Anat.*, 72, 1943, p. 361.

([5]) A. Mandl, *J. Endocrin.*, 18, 1959, p. 438.

([6]) D. L. Ingram, *J. Endocrin.*, 19, 1959, p. 182.

([7]) O. Mühlbock et L. M. Boot, *Ann. Endocrin.*, 17, 1956, p. 338.

([8]) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.

([9]) G. Mayer, J. Thévenot-Duluc et J. M. Meunier, *Ann. Endocrin.*, 21, 1960, p. 650.

([10]) J. J. Alloiteau, in *Histophysiologie du complexe hypothalamo-hypophysaire*, Paris, 1961, p. 222 (dactyl.) (Séminaires du Collège de France, Chaire d'Histophysiologie, nº 1).

([11]) Pour 15, 20, 23 mois, il s'agit d'une même population animale; les rattes âgées de plus de 27 mois appartiennent à un autre groupe.

([12]) Bloch et Flury ([3]) signalent la réapparition de cycles après l'OP.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

NUTRITION. — *Influence de la carence en vitamine A sur la gestation et la lactation de la Ratte.* Note (*) de M. **Stanislas Wojcik**, présentée par M. Robert Courrier.

Une carence en vitamine A, qui abaisse les réserves hépatiques au minimum physiologique, ne perturbe pas la gestation de la Ratte, mais a une légère influence sur ses aptitudes laitières appréciées par la croissance des petits.

La vitamine A est réputée nécessaire aux fonctions de reproduction ([1]) et intervient, d'autre part, au cours de la protéinogenèse ([2]), ([3]). Nous avons voulu vérifier son rôle exact en réalisant des conditions expérimentales telles que seule la carence en axérophtol soit en cause en dehors d'autres facteurs, notamment de différences dans la consommation de protides.

Conditions expérimentales. — Trente-quatre rattes d'un poids moyen de 225 g recevaient deux types de repas : un repas protéique contrôlé correspondant à l'ingestion quotidienne de 162 mg d'azote par jour sous forme de caséine; un repas calorique équilibré en sels minéraux, contenant toutes les vitamines sauf la vitamine A, et alloué *ad libitum*. Deux lots de 17 animaux ont été constitués : un lot carencé sans supplément alimentaire, un lot témoin équilibré ingérant 60 μg d'axérophtol par jour dans le régime protidique. Après une prépériode d'observation de 45 jours, toutes les rattes ont été accouplées. Des sacrifices réguliers ont été faits aux 13e et 21e jours de gestation; les rattes survivantes ont été suivies pendant les 16 premiers jours de lactation.

Dosage de la vitamine A hépatique. — En fin de gestation, les rattes carencées atteignaient le *minimum physiologique* des réserves hépatiques de vitamine A. Le lot témoin présentait des réserves normales (tableau I)

Tableau I.

Teneur du foie en axérophtol (μg/g frais).

	13e jour de gestation.	21e jour de gestation.	16e jour de lactation.
Lot carencé	17,6	9,1	10
Lot témoin	60,1	75,9	124

Aucun signe clinique n'était visible chez les mères carencées.

Variations de poids des mères pendant la gestation. — Les rattes carencées ont ingéré librement moins de calories (offertes *ad libitum*) que les témoins, l'écart moyen entre les deux lots étant de 20 %. Malgré cette différence, les animaux privés de vitamine A ont autant gagné de poids pendant la gestation que les témoins (tableau II).

D'une part, nous confirmons les observations de Champigny et Jacquot ([4]) montrant que la limitation quantitative d'azote affecte peu l'anabolisme

gravidique puisque l'apport quotidien de 162 mg d'azote correspond au besoin d'entretien. D'autre part, la déficience de vitamine A ne modifie pas les gains pondéraux de gestation. Cependant, le bénéfice propre des mères, compte non tenu des produits de la conception, est plus faible dans le lot en avitaminose A : 7,4 g en moyenne par animal contre 11,2 g. De même, le taux des protéines hépatiques, témoin fidèle de l'intensité de la protéinogenèse, est plus bas dans le lot carencé (217 mg d'azote hépatique total) que chez les témoins (261 mg). Bien que significatifs, ces

Tableau II.

	13ᵉ jour de gestation.	21ᵉ jour de gestation.	16ᵉ jour de lactation.
Lot carencé	+26,7	+57,4	−55,2
Lot témoin	+19,8	+63,4	−60,0

écarts sont néanmoins faibles et l'on peut conclure que la privation de vitamine A n'influence pas sensiblement l'anabolisme gravidique. Quant aux pertes de poids des femelles allaitantes, elles sont pratiquement identiques dans les deux lots ($p > 0{,}05$).

Évolution de la gestation. — Le manque de vitamine A ne perturbe pas le déroulement normal de la gravidité : les témoins sacrifiés au 13ᵉ jour avaient en moyenne 9,2 fœtus pesant en tout 5,1 g; chez les carencés, ces valeurs étaient de 10,4 fœtus d'un poids total de 4,7 g. Même identité chez les gestantes sacrifiées au 21ᵉ jour : 10,4 fœtus par ratte du lot carencé représentant 53,7 g de contenu utérin et, respectivement, 9,4 fœtus et 55,6 g dans le lot témoin. Le tableau III indique l'état des petits après délivrance naturelle.

Tableau III.

	Nombre de petits vivants.	Poids total de la portée (g).	Poids moyen d'un petit vivant (g).
Lot carencé	9,5	43,2	4,72
Lot témoin	9,0	45,2	5,12

Les différences apparentes de poids n'atteignent pas le seuil de la signification. Nous n'avons observé aucune malformation visible des fœtus ou des nouveau-nés.

Lactation. — Les observations ont été interrompues les quatre jours suivant la mise bas, au cours desquels on égalisait les portées à sept petits par femelle. Le comportement des enfants et des mères a été suivi jusqu'au 16ᵉ jour (tableau IV).

Tableau IV.

	Gains de poids moyens de la portée (g).			Pertes de poids moyennes des mères (g).		
Jours de lactation	4-8.	8-12.	12-16.	4-8.	8-12.	12-16.
Lot carencé	86	75,5	62,0	13,8	12	9,8
Lot témoin	109,7	85	66,0	15,3	14,3	14,3

Au début de la lactation, les petits allaités par les femelles recevant de l'axérophtol avaient une croissance plus rapide que ceux dont les mères étaient carencées. Cet effet disparaît plus tard et les croissances deviennent pratiquement identiques dans les deux lots. Les pertes de poids des mères ont toujours été plus élevées chez les rattes témoins. Aucune mortalité n'a été enregistrée au cours des 16 jours d'observation.

Bilans azotés. — Le bilan azoté a été mesuré sur deux lots de six rattes placées en cage à métabolisme. La rétention azotée a été sensiblement la même pour toutes les gestantes : 5,223 g en 20 jours chez les carencées d'azote contre 5,520 g chez les témoins. En fin de gestation (entre 17 et 20 jours) on note cependant une rétention légèrement, mais significativement, plus élevée chez les témoins. Au cours de la lactation, les rattes privées de vitamine A ont significativement retenu moins d'azote que les témoins : 4,240 g d'azote en 12 jours contre 4,738 g dans le lot témoin.

En bref, une carence de vitamine A, qui diminue fortement les réserves hépatiques et les abaisse au minimum physiologique, semble compatible avec l'évolution normale de la gestation de la Ratte : le développement utérin n'est en rien perturbé, ni l'état des petits à la naissance. Seuls, les bénéfices propres de la mère (gain de poids vif après mise bas) sont légèrement plus faibles. Par contre, la déficience de vitamine A affecte la rétention azotée des mères allaitantes ce qui entraîne une moins bonne croissance des petits au début de la lactation.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

(1) G. Bourdel, R. Jacquot, M. Klein et G. Mayer, *Ann. Nutrit. Aliment.*, 15, 1961, p. B 337-383.

(2) J. S. Lowe et R. A. Morton, *Vitamins and Hormones*, 14, 1956, p. 97-137.

(3) T. Moore, *Vitamins and Hormones*, 18, 1960, p. 431-437.

(4) O. Champigny et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2765.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S. Bellevue, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Existence d'un intervalle de température favorable au développement des œufs asséchés de* Chirocephalus stagnalis *Shaw (Crustacé Phyllopode)*. Note (*) de M. **Michel Nourisson**, présentée par M. Louis Fage.

En 1958 [1], nous avons démontré que le développement des œufs non asséchés de *Chirocephalus stagnalis* ne se produit qu'entre des limites de températures bien déterminées. Dans cette présente Note, nous étendons ces résultats aux œufs asséchés.

Les œufs utilisés pour ces recherches ont été récoltés à partir de femelles ovigères [2] prélevées dans une mare située sur la commune de Blénod-les-Pont-à-Mousson, en Meurthe-et-Moselle, et élevées au laboratoire pendant quelques jours. Dès la ponte, les œufs sont isolés et asséchés à l'étuve à 25°C, pendant 20 jours. Ils sont ensuite répartis, au hasard, en 10 lots de 50 œufs, puis immergés à différentes températures : 5, 8, 10, 13, 15, 16, 18, 22 et 25°C. Pour réaliser cette gamme de températures, nous avons construit un appareil identique à celui que Chaigneau [3] a employé pour étudier l'action des facteurs externes sur le développement des œufs de *Lepidurus apus*. Les températures ainsi obtenues demeurent constantes, à 1°C près, pendant toute la durée de l'expérience.

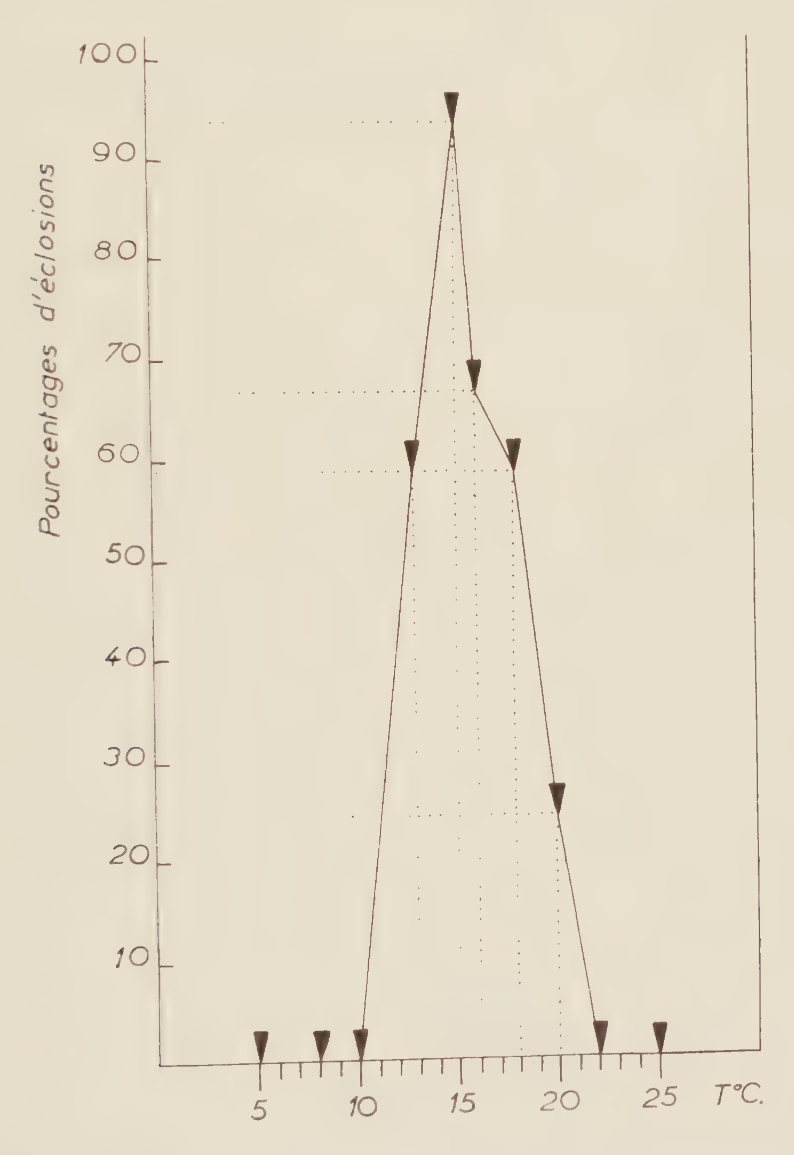
Les premières éclosions se produisent 12 ou 13 jours après le début de l'immersion et se succèdent pendant deux semaines environ. L'expérience est arrêtée 15 jours après la dernière éclosion.

Les résultats consignés sur le graphique ci-joint font apparaître que les hautes températures (22 et 25°C) et les basses températures (5, 8 et 10°C) inhibent momentanément le développement des œufs asséchés, tandis que celles comprises entre 10 et 22°C sont favorables à leur éclosion. De plus, il existe une température donnée pour laquelle le pourcentage des éclosions est le plus élevé; cet optimum thermique est voisin de 15°C. Cela a d'ailleurs été confirmé en rassemblant les œufs non encore éclos à la fin de l'expérience et en les plaçant à une température maintenue constante à 15°C. Dans ces conditions, et moins de cinq jours après, nous avons dénombré plusieurs dizaines de nauplii; deux semaines plus tard, le pourcentage des éclosions ainsi obtenues s'élevait à 92,8.

Bien que nous n'ayons pas encore déterminé avec précision la température idéale pour le développement des œufs non asséchés, nos précédentes recherches [1] nous amènent à penser que cet optimum thermique est identique à celui des œufs qui ont subi une forte dessiccation. Ce qui revient à dire que le développement des œufs, qu'il y ait asséchement ou non, demeure toujours soumis aux mêmes conditions de température.

Dès lors, on est en droit de se demander si l'assèchement a quelque influence sur le développement des œufs et s'il a vraiment l'importance que les Auteurs et nous-même ([4]) lui avons donnée jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, et bien que J. Dutrieu ([5]), dans un récent Mémoire sur le développement de l'Artémie, n'accorde à ce facteur qu'une impor-



tance très relative, on ne peut mettre en doute la prépondérance de l'influence de la température sur le développement des œufs, asséchés ou non, de *Chirocephalus stagnalis*. Ces conclusions rejoignent celles de Chaigneau ([2]) concernant l'éclosion des œufs de *Lepidurus apus* et sont en accord avec les nombreuses observations que nous avons faites dans la nature ([6]). Il est probable que l'existence d'un optimum thermique, propre à chaque espèce, soit de règle chez la plupart des Crustacés Phyllopodes.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3122.

(2) Dans un travail antérieur, nous avons signalé que chez *Chirocephalus stagnalis* les ovocytes sont stockés dans les oviductes et ne passent dans la poche à œufs qu'après l'accouplement (*La Terre et la Vie*, 106, n° 1, 1959, p. 174-182).

(3) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 398-407.

(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3223.

(5) *Arch. Zool. exp.*, 99, n° 1, 1960, p. 1-134.

(6) M. Nourisson et P. Aguesse, *Année Biologique* (sous presse).

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences, Nancy.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Induction sexuelle et intersexualité chez une Hydre gonochorique* (Hydra fusca) *par la méthode des greffes*. Note (*) de Mme **Élisabeth Pirard**, transmise par M. Paul Brien.

Hydra fusca, ainsi qu'en témoignent les cultures entretenues depuis de nombreuses années, est une espèce gonochorique stable. Par contre, des mâles de *H. attenuata* présentent sporadiquement l'intersexualité et même l'inversion sexuelle, l'une et l'autre momentanées cependant (P. Brien, 1951) (1). *Hydra viridis* est naturellement hermaphrodite. Les ampoules testiculaires se forment et sont fonctionnelles dans la région supérieure de la colonne, tandis que les taches ovariques apparaissent dans la moitié postérieure.

Or, les cellules germinales dérivent des cellules interstitielles de la base de l'ectoderme et qui sont, en leur fonction normale, essentiellement des somatocytes. Dès qu'elles sont induites en gamétogenèse, elles deviennent sexuellement bivalentes. Leur orientation sexuelle dépendrait de l'état physiologique du polype, variable d'un sexe à l'autre et selon l'axe oral-aboral chez *H. viridis* (P. Brien, 1950-1951) (1).

S'il en est bien ainsi qu'arriverait-il si, dans une espèce gonochorique stable, les deux sexes étaient associés par la technique de greffe ?

La greffe de tronçons transversaux ne peut être envisagée, elle se prêterait difficilement à une interprétation sûre, puisque le tronçon antérieur portant l'hypostome et la zone de croissance, l'emporterait de toute façon sur le tronçon postérieur.

L'expérience doit être faite par la greffe longitudinale :

1° Fendre longitudinalement deux Hydres de sexes différents pour accoler une moitié femelle à une moitié mâle. Dans cette opération la régénération réussit parfaitement.

2° Par une incision selon la génératrice de la colonne et du pédoncule, ouvrir deux polypes de sexes différents, puis les étaler en les appliquant l'un à l'autre, endoderme contre endoderme.

Dans les deux cas la technique est à peu près la même, l'une des moitiés d'une Hydre ou l'Hydre complète est étalée sur une couche de paraffine dans une boîte de Petri et fixée par quatre fils de platine, on y applique et l'on fixe l'autre moitié ou l'autre Hydre. Après quelques heures (3 h environ), les fils sont retirés, la soudure est faite. Dans le premier cas, une Hydre est reconstituée, formée d'une moitié longitudinale mâle et d'une moitié longitudinale femelle. Dans la seconde expérience, on obtient une Hydre double [W. Isajew (2), 1926; P. Brien, 1955 (1)]. Cette seconde opération ne réalise cependant pas les conditions d'une parabiose pareille à celle qui fut pratiquée chez les embryons de Batraciens. L'Hydre double ne tarde pas à se régulariser en une Hydre normale. Après 2 à 3 jours,

en effet, elle se contracte, s'étend, se nourrit, se comporte comme une *Hydra fusca* typique; elle en retrouve la structure, la dimension, et ses tentacules se soudent entre eux pour reconstituer le nombre spécifique. Cette Hydre ayant retrouvé son aspect normal n'en est pas moins constituée d'éléments mâles et d'éléments femelles. Six jours après l'opération, les Hydres sont placées à 8° afin de provoquer la gamétogenèse (P. Brien, 1949) [1].

A. Dans la première expérience, il est difficile d'obtenir des fragments de valeur égale et qui soient chacun la moitié parfaite d'un polype. Les résultats seront donc quelque peu variables. Sur douze individus opérés, la masculinisation s'est manifestée avec une très grande netteté, dans huit individus. Leurs colonnes gastriques portent, sur toute leur étendue, de grosses ampoules testiculaires où se déroulent la spermatogenèse normale.

Six d'entre eux sont exclusivement mâles, toutefois une ou deux ampoules testiculaires de la face génétiquement femelle contiennent parfois quelques oogonies en régression et dans un cas, un ovocyte pourvu de sa vésicule germinative, resté petit et enveloppé entièrement de spermatocytes et de spermatozoïdes.

Deux individus portant sur toute la colonne de nombreuses ampoules testiculaires sont intersexués et même hermaphrodites. Tandis que la moitié mâle est exclusivement mâle, la moitié génétiquement femelle maintient, à la base de la colonne, des taches ovariques où des oocytes normaux se forment et éclosent. Toutefois, à des niveaux de plus en plus élevés de cette portion génétiquement femelle, les tumescences contiennent de moins en moins d'oogonies, de plus en plus de spermatogonies, qui seules occuperont les ampoules les plus voisines de la région hypostomiale.

Dans deux individus enfin, les moitiés constituantes n'ont subi qu'une faible modification. L'une est presque exclusivement femelle, l'autre étant exclusivement mâle. Toutefois, l'ovogenèse est retardée par rapport à la spermatogenèse.

B. La *deuxième expérience* offre plus de garanties d'associer par la greffe, des portions de sexes différents d'égale valeur, puisqu'elles proviennent chacune d'un polype entier. Elles ne sont toutefois pas rigoureusement semblables.

Les résultats en sont plus uniformes et beaucoup plus démonstratifs. La masculinisation est totale. Des dix individus opérés, neuf ont pu être maintenus en élevage à 8°. Sept d'entre eux sont exclusivement mâles, la colonne étant couverte sur toute son étendue de grosses ampoules testiculaires en spermatogenèse normale.

Deux autres individus, entièrement masculinisés d'ailleurs, présentent une légère intersexualité, sur la face génétiquement femelle et phénotypiquement mâle. Une ou deux ampoules spermatiques contiennent dans

la masse compacte en spermatogénese quelques oogonies en involution. L'une d'elles possède même un oocyte avec tache germinative.

C. *Remarque.* — Dans l'une et l'autre série, la croissance des individus opérés s'est faite dans l'état de masculinisation. La gamétogenèse qui se manifeste en dernier lieu sous l'hypostome est toujours spermatique. Les quelques bourgeons qui ont pu se former au froid et au cours de la gamétogenèse sont exclusivement mâles.

Conclusions. — Dans l'une et l'autre série de greffes longitudinales, l'association des tissus femelles aux tissus mâles entraîne, dans les polypes reconstitués, une compétition entre les deux fonctions sexuelles d'où résulte la prépondérance de la fonction mâle, transmise d'ailleurs aux bourgeons de première génération.

Une telle compétition déterminant l'inversion du sexe génotypiquement femelle, ne peut s'expliquer qu'en admettant un état physiologique et hormonal différents dans chacun des sexes.

P. Brien (1961) ([3]) a déjà conclu que la mise en état gamétique des Hydres serait peut-être déterminée en dernière analyse par des sécrétions endocriniennes consécutives à la physiologie de la digestion. S'il en était ainsi d'après les expériences résumées ci-dessus, il faudrait conclure, en outre, que ces fonctions sont différentes dans les deux sexes ou selon l'axe oral-aboral d'un même polype lorsqu'il est hermaphrodite (*H. viridis*).

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) P. Brien. M. Reniers, *Bull. Biol. France et Belg.*, 83, n° 4, 1949, p. 294-395; *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 81, 1950, p. 3-110; *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 82, n° 2, 1951, p. 285-327; *Bull. Biol. France et Belg.*, 89, n° 3, 1955, p. 258-325.

([2]) W. Isajew, *Roux Arch. Entwiklungsmechanik*, 108, 1926, p. 1-67.

([3]) P. Brien, *Bull. Biol. France et Belg.*, 95, n° 2, 1961.

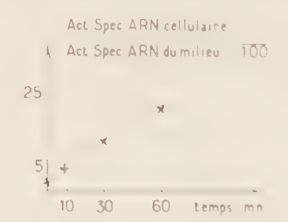
(*Laboratoire de Zoologie systématique et de Biologie animale, Université Libre de Bruxelles.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation d'acide ribonucléique marqué par ^{32}P ou ^{14}C dans des cellules d'ascite tumorale.* Note (*) de
Mme **Louise Harel**, M. **Jacques Harel** et Mme **Fanny Lacour** [1],
présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'ARN marqué est incorporé dans les cellules d'ascites avec un rendement élevé. L'incorporation d'ARN-^{14}C, est négligeable dans l'acidosoluble, elle n'est pas abaissée par l'adjonction de nucléotides non marqués, elle est inhibée par le traitement préalable à la RNase. Ces faits indiquent une absorption préférentielle d'ARN non dégradé.

Les recherches de deux d'entre nous sur le rôle de l'acide ribonucléique (ARN) dans la cancérisation, nous ont incité à étudier l'absorption d'ARN radioactif par les cellules de l'ascite tumorale FLS de la Souris [2].

L'ARN de cellules d'ascite tumorale a été marqué *in vivo* par inoculation intrapéritonéale de phosphate ^{32}P ou d'acide orotique 6-^{14}C, extrait suivant la technique au phénol modifiée [2], [3] et purifié par précipitations successives dans l'éthanol à 66 % en milieu acétique pH 4,5. Le lavage du précipité a été poursuivi jusqu'à radioactivité négligeable dans la phase liquide, et l'ARN a été dissous en solution saline isotonique. L'analyse de l'hydrolysat par ionophorèse (et autoradiographie) a permis de déterminer l'activité des nucléotides constitutifs. Celle d'ARN ^{32}P a révélé la présence en quantité minime d'un autre composé phosphoré très radioactif (20 à 50 % de l'activité de l'hydrolysat). Celle d'ARN ^{14}C a montré le marquage exclusif des deux nucléotides pyrimidiques.



Des parties aliquotes d'une suspension de cellules ascitiques prélevées en phase de croissance exponentielle, lavées et « synchronisées » par un séjour de 12 h à 2°C ont été incubées en présence d'ARN dans les conditions indiquées dans les tableaux I et II. Après des temps variables, la suspension cellulaire a été lavée dans NaCl 0,14 M jusqu'à élimination totale de la radioactivité du milieu, reprise dans l'eau distillée, puis congelée et décongelée. La radioactivité absorbée a été mesurée sur les fractions P acidosoluble et acidoinsoluble pour ^{32}P, et sur les fractions « acides nucléiques » et acidosoluble de Schneider pour ^{14}C.

Résultats. — Au temps 0, il y a une faible incorporation de la radioactivité qui augmente régulièrement avec le temps (graphique).

TABLEAU I. — ARN ^{32}P.

Expérience n°		Quantités ajoutés dans le milieu (µg/ml) ([a]).	Activité spécifique (coups/mn/µg de P) : dans l'ARN du milieu.	Activité spécifique (coups/mn/µg de P) : dans l'acidoinsoluble des cellules ([b]).	% d'activité incorporée dans l'acido-soluble ([d]).
1.....	ARN-^{32}P	400	120	9	37
		140	120	3,2	40
2.....	»	500	40	8,8	20
		Id. + AGCU : 800	40	3,9	50
3.....	»	1 000	80	5,8	36
		Id. + AGCU : 1 500	80	3,2	50
4.....	»	800	50	5,1	42
		400	50	2,6	41
		Id. + AGCU : 400	50	1,3	62
5.....	»	900	110	7	60
		Id. + AGCU : 1 100	110	3,5	67
6.....	»	350	25	1,2	55
		Id. + GCU : 700	25	1,4	55

TABLEAU II. — ARN ^{14}C.

Expérience n°		Quantités ajoutées dans le milieu (µg/ml) ([a]).	Activité spécifique (coups/mn/µg d'ARN) : dans l'ARN du milieu.	Activité spécifique (coups/mn/µg d'ARN) : dans l'ARN des cellules ([b]).	% d'ARN marqué intra-cellulaire ([c]).	% d'activité incorporée dans l'acido-soluble ([d]).
7.....	ARN-^{14}C	1 000	6,9	1,8	26	< 1
		Id. + AGCU : 1 000	6,9	2,7	39	< 1
8.....	»	600	7,2	1,1	15,3	5
		Id. + CU : 600	7,2	1,1	15,3	5
9.....	»	1 500	1,6	0,28	17,5	< 1
		Id. + CU : 1 500	1,6	0,25	15,7	< 1
10.....	»	500	3,2	0,46	14,4	1
		Id. traité à la RNase (0,5)	3,2	0,03	0,9	50
		ARN-^{14}C : 500 + bentonite : 200	3,2	0,67	20,9	1
		Id. traité à la RNase (0,5)	3,2	0,05	1,5	43

([a]) Milieu de Earle + 10% de 199 contenant 10^7 cellules/ml; CU, GCU, AGCU, mélange équimolaire de deux, trois ou quatre mononucléotides. Exp. 9 : RNase ajoutée à l'ARN 1 h avant l'expérience. Bentonite ([3]) ajoutée lors de la solubilisation de l'ARN ou après action de la RNase.

([b]) Après 60 mn d'incubation à 37°C.

([c]) Suivant le rapport $\frac{\text{activité spécifique ARN intracellulaire}}{\text{activité spécifique ARN du milieu}}$.

([d]) Suivant le rapport $\frac{\text{activité dans l'acidosoluble dans les cellules}}{\text{activité totale incorporée}}$.

Après 60 mn, qu'il s'agisse de ^{32}P ou de ^{14}C, la radioactivité absorbée par les cellules est toujours importante mais variable (tableaux). Toutefois pour une même préparation elle est proportionnelle à la quantité d'ARN radioactif introduit dans le milieu (exp. 1 et 4). L'adjonction à l'ARN

de tampon phosphate en excès n'a jamais modifié les résultats, ce qui exclut la contamination par du phosphate minéral marqué. La comparaison des tableaux I et II montre qu'une forte proportion de l'activité ^{32}P incorporée passe dans l'acidosoluble des cellules, tandis que l'activité ^{14}C se retrouve presque exclusivement dans la fraction « acides nucléiques » (sauf quand l'ARN est dégradé par la RNase). L'adjonction des quatre mononucléotides diminue beaucoup le marquage par ^{32}P de la fraction acidoinsoluble (exp. 2, 3, 4 et 5) et stimule plutôt l'absorption d'ARN ^{14}C (exp. 7). Ces différences trouvent une explication simple si l'on admet que le composé phosphoré marqué par ^{32}P et non par ^{14}C, découvert après ionophorèse, est de l'ATT lié à l'ARN. Cet ATP marquerait la fraction acidosoluble. En outre, l'inhibition de l'activité ^{32}P dans la fraction acides nucléiques par adjonction des quatre nucléotides ne traduit pas une dilution de nucléotides « chauds » qui seraient libérés par l'ARN marqué puis utilisés dans les synthèses cellulaires; elle indiquerait un échange isotopique entre ATP marqué et AMP en excès car l'omission d'AMP dans le mélange de nucléotides abolit l'action inhibitrice (ex. 6).

Ces données jettent un doute sur la signification des résultats d'incorporation d'ARN ^{32}P, obtenus en l'absence de tels contrôles ([5]). Seul le marquage par ^{14}C lève toute équivoque : le traitement préalable de l'ARN par la RNase inhibe radicalement l'incorporation (exp. 10) et c'est seulement dans ce cas qu'une proportion appréciable de l'activité ^{14}C absorbée passe dans l'acidosoluble. A l'inverse la stabilisation de l'ARN par la bentonite favorise l'incorporation. Cette absorption préférentielle d'ARN non dégradé a été observée dans chaque expérience aux différents temps étudiés. Ainsi une éventuelle synthèse de l'ARN cellulaire, aux dépens de nucléotides provenant de l'ARN radioactif, ne saurait rendre compte de nos résultats. Enfin la proportion d'ARN incorporé peut dépasser après une heure 25 % de l'ARN total, des cellules et des expériences en cours montrent que le rendement semble être d'autant meilleur que l'ARN ajouté a un poids moléculaire plus élevé.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Jeanne Hermet et Mlle Marie-Françoise Lozay.

([2]) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.

([3]) J. Huppert et F. K. Sanders, *Nature* (London), 182, 1958, p. 515.

([4]) H. Fraenkel-Conrat, B. Singer et A. Tsugita, *Virology*, 14, 1961, p. 54.

([5]) H. Amos, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 5, 1961, p. 1.

(*Centre de Recherches physiologiques et biochimiques sur la cellule normale et cancéreuse* et *Institut Gustave-Roussy, Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les phosphopeptides de certains extraits tissulaires*, Note (*) de M. **Marc Ledig**, Mlle **Hélène Feigenbaum** et M. **Paul Mandel**, présentée par M. René Fabre.

Après l'extraction de l'acidosoluble et des lipides du foie de rat et du cerveau de bœuf, on a pu isoler dans le résidu soumis à une hydrolyse alcaline 12 phosphopeptides. Ces phosphopeptides qui gênent dans certaines conditions le dosage des acides ribonucléiques font partie des phosphatidopeptides tissulaires.

Quand on traite un tissu successivement par des solutions acides (CCl_3COOH, ClO_4H) et des solvants organiques (alcool-éther, méthanol-chloroforme) pour éliminer les composés acidosolubles et lipidiques, on obtient un extrait contenant entre autres des protéines et des acides nucléiques. La technique de G. Schmidt et S. J. Thannhauser [1] recommande une hydrolyse alcaline de cet extrait afin de séparer les produits de dégradation des acides ribo- et désoxyribonucléiques (ARN et ADN). En effet, après traitement de l'hydrolysat alcalin par un acide, on obtient une fraction acidosoluble contenant les ribonucléotides de l'ARN et un précipité dans lequel on trouve des oligonucléotides de l'ADN.

De nombreux auteurs [2] à [6] ont montré que dans la fraction qui contient les ribonucléotides de l'ARN et le PO_4 des phosphoprotéines, il existe également d'autres composés phosphorés dont certains ont été identifiés comme étant de l'inositol monophosphate, un peptide contenant de la phosphosérine et de l'inositol diphosphate dans le cas du cerveau.

Ayant mis en évidence la présence dans cette même fraction d'autres substances contenant des ions phosphates, nous avons cherché à en préciser la nature.

Nos essais ont porté sur du foie de rat et sur du cerveau de bœuf. Après extraction des composés acidosolubles par du CCl_3COOH à 10 % et des composés lipidiques par l'alcool-éther dans l'appareil de Kumagawa, le résidu est soumis à une hydrolyse alcaline avec de la potasse N/2 selon G. Schmidt et S. J. Thannhauser [1]. L'hydrolysat alcalin est traité au $HClO_4$ concentré afin d'obtenir la fraction acidosoluble contenant les ribonucléotides et les autres composés phosphorés.

Cette solution acide est partiellement neutralisée par de la potasse (pH 6,8) puis versée sur une colonne de charbon Activit XL 50, traité préalablement par de l'acide acétique à 50 % bouillant. L'effluat, ainsi que l'éluat obtenu par lavage de la colonne de charbon par un mélange alcool-NH_4OH-eau (50 : 2 : 48 en volume) sont soumis à une électrophorèse sur papier Whatman n° 1 selon la technique décrite par P. Boulanger, P. Paysant et G. Biserte [7] : tampon à pH 3,5; pyridine-acide acétique-eau (6 : 20 : 974 en volume); tension, 350 V, soit 9 V/cm; intensité, 10 mA.

Dans l'effluat de la colonne de charbon, nous avons ainsi mis en évidence à côté du H_3PO_4 quatre groupes de composés phosphorés. Dans l'éluat de la colonne de charbon, nous trouvons huit groupes de composés phosphorés dont quatre représentent les ribonucléotides de l'ARN.

Les substances isolées de l'effluat et de l'éluat en dehors des nucléotides sont soumis à une chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1; durée, 12 h à 27°, solvants propanol-acide acétique-eau (60 : 20 : 20). Nous avons alors pu séparer 14 composés phosphorés : l'inositol monophosphate, 12 phosphopeptides et l'inositol diphosphate dans le cas du cerveau. La révélation de ces composés sur le chromatogramme a été effectuée parallèlement par la ninhydrine 0,25 % dans l'acétone et la méthode de C. S. Hanes et F. A. Isherwood ([8]).

L'inositol et ses composés phosphorés ont été identifiés par la technique de P. Fleury, J. E. Courtois et P. Malangeau ([9]). Sur les phosphopeptides élués à partir des chromatogrammes, nous avons déterminé le PO_4 selon P. S. Chen, L. Y. Toribara et H. Warner ([10]), l'azote par la méthode de Kjeldahl et la répartition des acides aminés par chromatographie bidimensionnelle en utilisant les solvants suivants : butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5), phénol-eau (8 : 2) dans une atmosphère d'ammoniaque. Les résultats obtenus permettent de conclure que les phosphopeptides isolés contiennent 6 à 8 mol d'acides aminés.

Dans le cas du foie de rat, les animaux avaient reçu 300 µC de $^{32}PO_4H_3$ par 100 g de poids corporel 24 h avant le sacrifice. Les activités spécifiques des phosphopeptides différentes de l'un à l'autre ont confirmé leur individualité.

Un traitement parallèle des mêmes tissus par la méthode de F. N. Le Baron et J. Folch-Pi ([11]) nous a permis de conclure que les phosphopeptides isolés font partie des phosphatidopeptides décrits par ces auteurs.

(*) Séance du 16 octobre 1961.

([1]) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.
([2]) J. N. Davidson et R. M. S. Smellie, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 594.
([3]) C. G. Huggins et D. V. Cohn, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 257.
([4]) J. N. Davidson, S. C. Frazer et W. C. Hutchinson, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 311.
([5]) Y. Moulé, *Arch. Sc. Phys.*, 7, 1953, p. 161.
([6]) W. C. Hutchinson, G. W. Crosbie, C. B. Mendes, W. M. McIndoe, M. Childs et J. N. Davidson, *Biochem. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 44.
([7]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.
([8]) *Nature*, 164, 1949, p. 1107.
([9]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 537.
([10]) *Analyt. Chem.*, 28, 1956, p. 1756.
([11]) *J. Neurochem.*, 1, 1956, p. 101.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les lipides des formes L stables du Proteus P 18.* Note (*) de MM. **Jean Krembel**, **Antonin Deluzarche** et **Raymond Minck**, présentée par M. Robert Courrier.

La teneur en lipides des formes L de *Proteus* P 18 se situe aux environs de 25 %. Nous n'avons pas pu identifier de cholestérol.

La teneur en lipides de la souche normale de *Proteus* P 18 est de 6 à 7 %, alors que celle des formes L du même *Proteus*, cultivé en voile en présence de sérum de cheval, serait d'environ 25 % [(Vendrely et Tulasne ([1])].

Récemment, Terranova et Mandel ([2]) ont obtenu des résultats plus faibles (de 10 à 12 %), en cultivant les mêmes formes L en milieu hypertonique contenant également du sérum de cheval. Nous avons repris ce travail en nous plaçant dans des conditions expérimentales telles que les causes d'erreurs dues au milieu soient réduites au minimum; nous avons, en effet, adapté la culture « en voile » des formes L « stables » à un milieu liquide entièrement synthétique (milieu de Medill et O'Kane) décrit par Minck, Kirn et Galleron ([3]), contenant du lactate de sodium, du sulfate d'ammonium divers sels minéraux à plus faible concentration, ainsi que de l'amide nicotinique.

Après incubation à 37° pendant 8 jours, nous avons centrifugé la culture à 8 000 t/mn pendant 30 mn; le culot a été repris, sans lavage préalable, avec un peu d'eau distillée et immédiatement lyophilisé.

Tableau I.

			Poids.	% par rapport au poids sec.	% par rapport aux lipides totaux.
Lipides extraits par le mélange éther/éthanol 11.	Graisses.	Acides gras libres.	2,85	18,4	22,4
		Graisses neutres.	3,94		31,0
	Phospholipides		0,95		7,5
	Cires A		1,46		11,5
Lipides extraits par le chloroforme.	Cires B		1,23	6,2	9,7
	» C		0,35		2,8
	» D		1,50		11,8
Lipides extraits par le chloroforme HCl, 1 %			0,4	0,8	3,1
Lipides totaux			12,68	25,4	99,8

L'extraction et le fractionnement des lipides ont été effectués suivant la méthode d'Anderson ([4]) modifiée par Lederer et Asselineau ([5]). Elle permet de séparer les lipides en un nombre réduit de fractions que ces auteurs dénomment, ainsi que nous le ferons nous-mêmes : graisses, phospholipides et cires. Afin de suivre les fractions au cours des manipulations, nous

avons fait des dosages systématiques de phosphore (méthode de Briggs) et d'azote (Microkjehldal).

Pour la recherche du cholestérol, nous avons fractionné les graisses neutres sur acide silicique. Les fractions donnant une réaction Lieberman-Burchart positive, ont été étudiées par chromatoplaque selon Stahl et par spectroscopie infrarouge.

Les résultats ainsi obtenus à partir de 50 g de formes L lyophilisés sont résumés dans le tableau I.

La chromatographie sur colonne des « graisses neutres » nous a donné des fractions à réactions de Lieberman-Burchart très faiblement positives, mais les chromatoplaques comparatives et les spectres infrarouges ne révèlent aucune trace de stérol. Il est vraisemblable que d'autres substances de structure voisine mais non stérolique, soient responsables de ces réactions.

Il nous semble important de signaler que la répartition des différentes fractions est comparable, sauf en ce qui concerne les graisses, à celle qui a été trouvée chez les B. K. étudiés par Asselineau.

Tableau II.

	Forme L de P 18.	B. K. souche humaine.	H 37. Ra.
Graisses	14 %	7,3 %	5,6 %
Phospholipides	1,9	1	1,8
Cires A	2,9	4	2,2
Cires extraites par le chloroforme	6,2	9,2	6,5
	25,0 %	21,5 %	16,1 %

Nos résultats confirment ceux de Vendrely et Tulasne ([1]). Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence de cholestérol, dont la présence a été signalée dans les formes L.

Dans un prochain travail, nous étudierons par chromatographie en phase vapeur, les acides gras des différentes fractions de lipides présentes dans les formes L, afin de les comparer aux acides gras de la souche normale.

(*) Séance du 23 octobre 1961.

([1]) R. Vendrely et R. Tulasne, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, nos 7-8, 1952, p. 785-789.

([2]) T. Terranova et P. Mandel, *Giornale di Batteriologia, Virologia ed Immunologia ed Annali dell'Ospedale Maria Vittoria di Torino*, nos 1-2, Gennaio-Febbraio 1960.

([3]) R. Minck, A. Kirn et M. Galleron, *Ann. Inst. Past.*, 92, 1957, p. 138.

([4]) Anderson, *Fortschr. Chem. Organ. Naturstoffe*, 3, 1939, p. 145.

([5]) J. Asselineau et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, 1949, p. 492.

(Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine et Laboratoire de Recherches Organiques Appliquées, Faculté des Sciences, Strasbourg.)

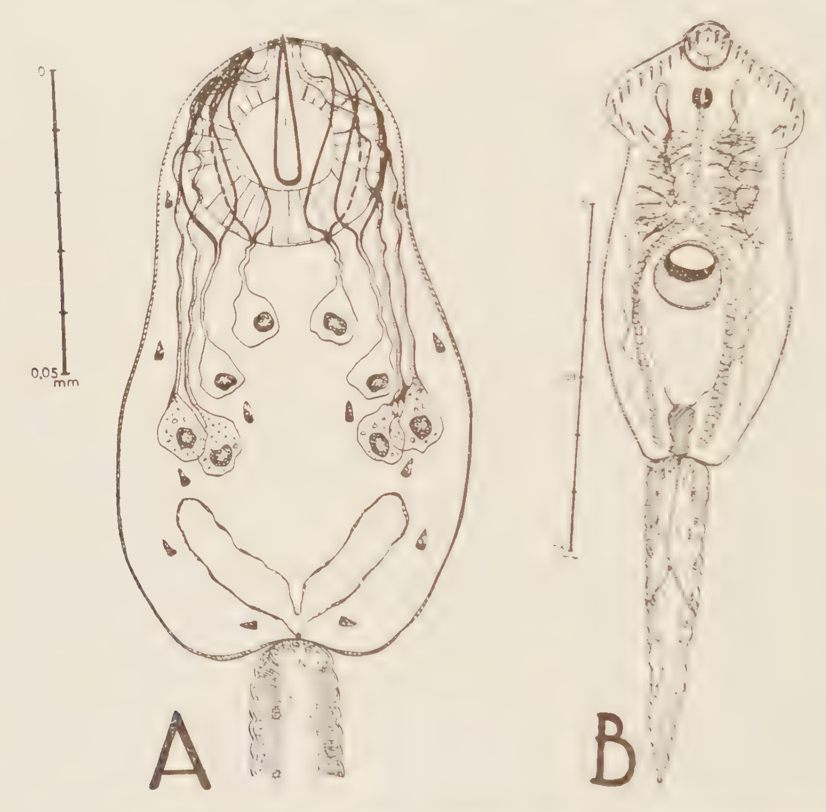
PARASITOLOGIE. — *Rôle du Mollusque d'eau saumâtre* Hydrobia ventrosa (*Montagu*) *dans le cycle évolutif de deux Trématodes en Camargue*. Note de M. **Jacques Rébecq**, présentée par M. Louis Fage.

De récentes recherches portant sur de nombreux individus d'*Hydrobia ventrosa* (Montagu) récoltés dans quelques étangs camarguais montrent que ces Mollusques interviennent dans le cycle évolutif d'une dizaine d'espèces de Trématodes. Deux espèces nous intéressent ici : la première appartient à la Famille *Microphallidæ*, la seconde à celle des *Echinostomatidæ*.

Microphallus papillorobustus (Rankin, 1940) vit, à l'état adulte, dans l'intestin d'un certain nombre d'Oiseaux de rivage. Cette espèce a une aire de répartition très vaste (Amérique du Nord, France, Russie). Les métacercaires sont hébergées par *Gammarus locusta* L., amphipode particulièrement abondant dans l'étang du Fournelet et infesté, pratiquement toute l'année, dans une proportion voisine des 100 %. Les kystes, ovales, peuvent se localiser en n'importe quel point du corps; la région céphalique elle-même n'est pas épargnée, au contraire, puisqu'elle représente le premier point choisi par les larves infestantes. Il y a toujours, sauf exceptions, au moins un kyste entre les yeux, à la base des antennes. La constance de l'infestation en ce point précis m'a incité à examiner en détail des crustacés de plus en plus jeunes. Ayant observé chez *Hydrobia ventrosa*, outre la présence des cercaires de *Maritrema subdolum*, celle d'une forme monostome à stylet (caractère de *Microphallidæ*) que je soupçonnai être la cercaire de *Microphallus papillorobustus*, j'ai pu établir son indiscutable relation avec les formes fraîchement enkystées dans la région céphalique de *Gammarus locusta*, formes dont j'ai pu suivre l'évolution depuis la cercaire venant de pénétrer jusqu'au kyste métacercarien mûr.

Les premières larves de cette espèce étant resté inconnues j'en donne ici une description sommaire et les dimensions moyennes : les sporocystes, qui envahissent parfois presque complètement l'hépatopancréas des mollusques, sont toujours groupés plus ou moins accolés les uns aux autres; un peu plus longs que larges, ils ont des contours irréguliers et ne sont affectés que de mouvements très lents; leurs dimensions moyennes sont de 1 à 0,5 mm. Ils engendrent chacun directement une dizaine de cercaires xiphidiocerques monostomes dépourvues de tube digestif. Corps : 0,1 × 0,05 mm; queue : 0,150 mm à fines annulations; ventouse orale 0,035 mm de diamètre; stylet simple, renflé à la base, de 0,020 mm de long; cuticule très finement épineuse; il y a huit cellules glandulaires, d'une dizaine de microns de diamètre environ, situées symétriquement par rapport à l'axe du corps, dont l'observation n'est réellement possible qu'après une longue imprégnation par des colorants vitaux; les quatre

glandes antérieures se déversent, par de courts canaux, dans des ampoules très marquées situées de part et d'autre de la ventouse orale et débouchant antérieurement; les quatre glandes postérieures, situées plus latéralement et plus ventralement, sont légèrement plus grosses que les antérieures mais sont moins chromophiles, leurs conduits excréteurs, accolés, venant déboucher, en croisant les parties terminales des ampoules, très près de part et d'autre de la pointe du stylet. La vésicule excrétrice est en V; il y a six paires de flammes vibratiles. Lorsque cette cercaire pénètre la région céphalique, elle s'installe dans la masse même des ganglions cérébroïdes, réalisant ainsi une véritable distomatose nerveuse.



A. Cercaire de *Microphallus papillorobustus* (Rankin, 1940). (La queue n'a été que très partiellement représentée; les ampoules terminales des canaux des glandes antérieures ne sont indiquées que par leurs contours : après coloration, elles sont particulièrement visibles).

B. Cercaire d'*Himasthla militaris* (Rudolphi).

La deuxième espèce envisagée ici, *Himasthla militaris* (Rudolphi), n'a pas encore été observée dans la Nature en Camargue; son développement expérimental a été réalisé par J. Timon-David et J. Rébecq (1958) chez *Larus argentatus michaellis* Naumann à partir de métacercaires hébergées par des Annélides (*Nereis diversicolor* O. F. Müller) récoltées dans l'étang de Berre. J'ai fréquemment retrouvé ces métacercaires chez les *Nereis* de l'étang du Fournelet. Parmi les trématodes parasitant à l'état larvaire

les *Hydrobia ventrosa* de cette station figure une cercaire échinostome qu'il convient de rattacher à *Himasthla militaris*.

Les rédies de cette espèce sont noyées dans l'hépatopancréas des Mollusques, en nombre relativement peu élevé; elles présentent un pharynx puissant et un cæcum digestif allongé; elles contiennent de six à dix cercaires mûres et un nombre à peu près égal de masses germinales. Les cercaires mesurent, en compression moyenne sous lamelle, 0,8 à 0,9 mm sur 0,25 à 0,3 mm; la queue, annelée, a une longueur de 0,4 à 0,45 mm. La ventouse buccale, terminale, a un diamètre de 0,07 à 0,08 mm; elle est portée par un plateau céphalique muni de 29 épines de 0,01 mm, disposées sur un seul rang (sauf 2 + 2 épines angulaires) sans interruption dorsale; après un court prépharynx il y a un pharynx musculeux de 0,04 mm de longueur auquel fait suite un œsophage de 0,28 à 0,30 mm; la bifurcation intestinale, située très peu en avant de la ventouse ventrale, donne naissance à deux cæcums qui atteignent l'extrémité postérieure du corps et dont les parois, comme celle de l'œsophage, sont constituées par de grosses cellules. L'acetabulum, dont le centre est situé un peu en avant de la moitié du corps, mesure 0,11 à 0,12 mm de diamètre. De part et d'autre de l'œsophage on observe toute une série de travées cellulaires transversales à rôle probablement glandulaire. La vessie reçoit deux troncs principaux, à nombreux affluents, qui décrivent, à la hauteur du pharynx, deux boucles rétrogrades. Au cours de leur formation les ventouses et les cæcums sont rapidement ébauchés; apparaît ensuite le pharynx, la queue étant encore très courte, tandis que les épines céphaliques ne s'individualisent que lorsque la taille du corps atteint au moint 0,4 mm; de plus, la partie postacétabulaire s'allonge plus vite que la partie antérieure.

La morphologie de ces cercaires correspond exactement en tous points à celle des métacercaires d'*Himasthla militaris* des *Nereis*. L'identification, indiscutable, compte tenu de la parfaite concordance morphologique, est soutenue par le fait que, d'une part, *Himasthla militaris* est la seule espèce échinostome connue à l'état de métacercaire chez tous les Invertébrés constituant la faune de l'étang du Fournelet et que, d'autre part, la cercaire d'*Hydrobia ventrosa* est la seule forme d'*Echinostomatidæ* hébergée par ces mollusques. K. I. Skrjabin (1956) a figuré pour la première fois des larves attribuées, sans autre précision, à cette espèce par E. Zelikman en U. R. S. S. J'apporte ici quelques données complémentaires en particulier en ce qui concerne la nature du premier hôte intermédiaire.

(Faculté des Sciences de Marseille, Biologie animale.)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis aux Membres du Gouvernement :

« Considérant le danger que constitue pour le progrès de l'Astronomie et de la « Radioastronomie la formation d'anneaux de dipôles,

« Considérant que ce danger ne pourrait que s'aggraver si de tels lancements « étaient répétés, surtout avec des charges croissantes,

« L'Académie des Sciences de l'Institut de France, adressant un pressant « appel à tous ceux qui se proposeraient de renouveler l'expérience tentée récemment, « les adjure d'y renoncer, afin de préserver les intérêts vitaux de la recherche fonda- « mentale d'un risque qu'il est impossible d'évaluer avec certitude mais qui pourrait « être fatal. »

La séance est levée à 16 h 15 m.

R. C.

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 31 juillet 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Georges Carlier*, Étude des variations de l'intensité respiratoire des feuilles de Pommier sur pied, provoquées par le desséchement et la réhumectation du sol :

Pages 898, 22e et 23e lignes, *au lieu de* (F 2°,8) et (F 4°,2), *lire* (pF = 2,8) et (pF = 4,2).

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'août 1961.

(*Suite et fin.*)

Académie de Marine. *Maurice de Broglie*, par André Gougenheim. Paris, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Année géophysique internationale. Participation à l'expédition Suède-Finlande-Suisse. S. F. S., 1957-1959. *Mesures des Parasites atmosphériques, d'Électricité atmosphérique et de Radioactivité de l'air à Murchison Bay (Spitzberg), Payerne et Zurich*, par Jean Lugeon, André Junod, Pierre Wasserfallen et Jean Rieker. Zurich, Offsetdruk Schmidberger et Müller, 1960; 1 vol. 30 cm.

A Ciba foundation Symposium on Somatic stability in the newly born. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.